

Title	鋼板の溶融亜鉛めっきに関する基礎的研究(Dissertation_全文)
Author(s)	内山, 休男
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1983-05-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r5007
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

鋼板の熔融亜鉛めっきに 関する基礎的研究

内 山 休 男

目 次

第1章 緒 論	1
第1節 本研究の目的	1
第2節 本研究に関連した従来の研究の概要	2
2.1 Fe-Zn系平衡状態図に関する研究	2
2.2 Fe-Zn間反応の速度論に関する研究	9
2.2.1 反応の評価方法	10
2.2.2 反応温度の影響	12
2.2.3 反応時間の影響	16
2.2.4 亜鉛浴への添加物の影響	22
2.2.5 鋼中不純物および合金元素の影響	23
第3節 本研究の特徴と従来の研究との関連	27
第4節 本研究の概要	28
本章の参考文献	33
第2章 純鉄と純亜鉛との反応	38
第1節 本章の目的	38
第2節 実験方法	39
2.1 供 試 料	39
2.2 反 応 条 件	40
2.3 合金層の同定および合金層厚さの測定方法	41
2.4 反応鉄量の測定方法	50
第3節 実験結果	52
3.1 反応温度の影響	52
3.1.1 合金層組織	52
3.1.2 合金層厚さ	52
3.1.3 反 応 鉄 量	57
3.2 反応時間の影響	60
3.2.1 合金層組織	60
3.2.2 合金層厚さ	60
3.2.3 反 応 鉄 量	64

目 次

第4節 考 察	67
4.1 合金層組織および成長	67
4.2 反 応 鉄 量	69
第5節 要 約	71
本章の参考文献	73
第3章 純鉄と鉄含有亜鉛との反応	75
第1節 本章の目的	75
第2節 実 験 方 法	77
2.1 供 試 料	77
2.2 鉄含有亜鉛浴の調製	77
2.3 反 応 条 件	78
2.4 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法	78
第3節 実 験 結 果	79
3.1 浸漬温度733 K (460℃) の場合	79
3.2 浸漬温度773 K (500℃) の場合	83
3.3 浸漬温度873 K (600℃) の場合	92
第4節 考 察	98
4.1 浴中铁濃度の影響	98
4.2 合金層の成長の速度論と剥離モデル	99
4.2.1 Gellings の説	99
4.2.2 合金層剥離モデル	100
4.3 合金層剥離モデルによる実験結果の検討	105
第5節 要 約	107
本章の参考文献	109
第4章 Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のCの影響	111
第1節 本章の目的	111
第2節 実 験 方 法	111
2.1 供 試 料	111
2.2 反 応 条 件	114
2.3 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法	114
2.4 SEM 観察方法	114
第3節 実 験 結 果	114

目 次

3.1	焼純材と熔融亜鉛との反応	114
3.1.1	合金層組織	114
3.1.2	合金層厚さ	121
3.1.3	反応鉄量	128
3.2	セメンタイト粒の存在効果	131
3.2.1	光学顕微鏡観察	131
3.2.2	走査型電子顕微鏡観察	139
第4節	考 察	142
4.1	焼純材と熔融亜鉛との反応	142
4.1.1	合金層組織	142
4.1.2	合金層厚さ	144
4.1.3	反応鉄量	144
4.2	セメンタイト粒の存在効果	145
第5節	要 約	146
	本章の参考文献	148
第5章	Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si の影響	150
第1節	本章の目的	150
第2節	実験方法	150
2.1	供 試 料	150
2.2	反 応 条 件	151
2.3	合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法	151
第3節	実験結果	152
3.1	反応温度の影響	152
3.1.1	合金層組織	152
3.1.2	合金層厚さ	156
3.1.3	反応鉄量	159
3.2	Si含有量の影響	163
3.2.1	合金層組織	163
3.2.2	合金層厚さ	163
3.2.3	反応鉄量	169
3.3	Fe-0.10 mass% Si 合金と熔融亜鉛との反応	172
3.3.1	合金層組織	172

目 次

3.3.2	合金層厚さ	176
3.3.3	反 応 鉄 量	179
3.4	Fe-0.97 mass% Si合金と熔融亜鉛との反応	182
3.4.1	合金層組織	182
3.4.2	合金層厚さ	184
3.4.3	反 応 鉄 量	187
第4節	考 察	191
4.1	合金層組織および厚さ	191
4.2	Fe-Zn 間の反応性	193
第5節	要 約	200
	本章の参考文献	202
第6章	Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のSiおよびCの相乗効果	204
第1節	本章の目的	204
第2節	実 験 方 法	204
2.1	供 試 料	204
2.2	反 応 操 作	209
2.3	合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法	209
第3節	実験結果	209
3.1	合金層組織	209
3.2	合金層厚さ	212
3.3	反 応 鉄 量	225
第4節	考 察	237
4.1	合金層組織	237
4.2	合金層厚さ	237
4.3	反 応 鉄 量	238
第5節	要 約	239
	本章の参考文献	241
第7章	総 括	243
	本研究に関連した発表論文（口頭発表を含む）	247
	謝 辞	249

第 1 章 緒 論

第 1 章 緒 論

第 1 節 本研究の目的

近年、鉄鋼の生産量は著しい増加を続けてきたが、その錆やすい欠点のために消耗される量も多大な量にのぼる。したがって、鉄鋼の錆やすい欠点を改善できれば鉄鋼の生産量を増すことに等しい。この鉄鋼の錆やすい欠点を改善する方法としては、ステンレス鋼に代表される鋼自身を錆にくくする方法と、鋼表面に他種金属をめっきして内部の鋼を保護する方法とがあるが、熔融亜鉛めっき法は後者の代表的な方法である。これは、亜鉛めっきが空中・水中および土中で耐食性が優れており、亜鉛が比較的安価な金属で、しかも鉄鋼にめっきすることにより美しい表面が得られるためである。亜鉛めっきが優れた耐食性を示すのは、めっき表面に耐食性のすぐれた皮膜——めっき浴から引き上げる際に高温で生成される約 200 Å 以下の保護性酸化皮膜 ZnO や、常温で生成される塩基性炭酸亜鉛 $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ および水中で生成する水酸化皮膜 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ など——を形成し、内部の鉄鋼を外界から遮断する被覆効果 (Obstruction) と、鉄との間に局部電池を形成して陰極防食する効果 (Galvanic Protection) のためである⁽¹⁾。

以上の理由、ならびに反応が速く、しかもめっき操作が簡単で大量生産に適しているという点から熔融亜鉛めっきが鉄鋼の防食法として再認識され、従来にもまして需要が多くなり、かつ用途も広まってきた。

ところで、鉄鋼を熔融亜鉛めっきすると、鉄と亜鉛とが反応して合金層と呼ばれる Fe-Zn 金属間化合物の層を形成する。めっきの耐食性の観点からは、亜鉛の付着量を多くすることが望まれるが、付着量を多くすると一般に合金層が厚く発達する。合金層は硬くて脆いために、厚く成長すると加工時のめっき剥離の原因となる。このように用途によっては相矛盾する特性が要求される場合があるので、用途に応じためっき組織を得る必要がある。このためには、めっき組織に影響を及ぼす因子を完全に把握して、それらの因子が及ぼす効果を制御することが必要である。

これまで Fe-Zn 間反応に関する研究が数多くなされ、定期的に国際会議が開かれて意見の交換が行われているにもかかわらず、鋼中の合金元素あるいは亜鉛浴への合金添加がめっき組織に及ぼす効果についてはいまだ十分には解明されていない。とくに、実際操業の観点に立った研究が多いことから、研究された温度域あるいは時間域が限定されている。Fe-Zn 系平衡状態図から判断されるとおり、浸漬温度が異なれば形成される合金層が変化する。また、浸漬時間が長くなるとともに合金層の形成状態は変化する。したがって、浸漬温度・浸漬時間を変えることにより、めっき組織に及ぼす因子の効果が変化すると考えられる。このため、広範な温度域・時間域における Fe-Zn 間反応およびこの反応に及ぼす因子の効果の解明が望まれる。

そこで、本研究では亜鉛の融点より僅かに高い 713 K (440°C) から 873 K (600°C) までの広い温度域、 60 s から 6000 s までの広い時間域における Fe-Zn 間反応およびこの反

に及ばず因子の効果について基礎的知見を得ることを目的とする。

一方、溶融亜鉛めっきの用途が広がるとともに、これまでは溶融亜鉛めっきされていなかった高張力低合金鋼などが溶融亜鉛めっきされるようになってきたが、鋼種により溶融亜鉛めっき性が異なることからいくつかの問題が生じている⁽²⁾。例えば、連続鋳造法が製鋼法に採用されてから、リムド鋼に代わりキルド鋼が多く製造されるようになったが⁽³⁾、Siキルド鋼を被めっき材として用いた場合には通常のめっきより厚い被覆が形成される。しかも表面が凹凸になったり、焼けを生じる（Photo. 1-1）あるいは割れが発生する（Photo. 1-2）などの問題が起っている。耐食性の面からさらに多くの鋼種が溶融亜鉛めっきされるものと考えられるが、新しい鋼を溶融亜鉛めっきする場合に指針となる知見はまだ不完全である。種々の鋼を溶融亜鉛めっきする場合に指針となる知見を得るためには、鋼中への種々の合金元素添加が鋼の溶融亜鉛めっき特性に及ぼす影響を解明する必要がある。そこで、本研究ではまず鉄-亜鉛間反応に大きな影響を及ぼすけい素と炭素とを種々にかえた鋼を作製し、これらの鋼の溶融亜鉛めっき性を研究し、各種鋼を溶融亜鉛めっきする場合の指針となる基礎的知見を得ることを第2の目的とする。

第2節 本研究に関連した従来の研究の概要

本研究に関連した従来の研究を、2.1 Fe-Zn系平衡状態図に関する研究、2.2 Fe-Zn間反応の速度論に関する研究に分けて、それぞれについて展望し、未解決の問題点を引出して整理する。また、2.2については1. 反応の評価方法、2. 反応温度の影響、3. 反応時間の影響、4. 亜鉛浴への添加物の影響、5. 鋼中不純物および合金元素の影響、の5項目に細分してそれぞれについて展望する。

2.1 Fe-Zn系平衡状態図に関する研究

1931年、Daniels⁽⁴⁾は軟鋼の溶融亜鉛めっきに関する研究でRaydtら⁽⁵⁾、Vegesack⁽⁶⁾、およびPeirce⁽⁷⁾の研究結果に基づいたFe-Zn系平衡状態図を示している。これに対して、Schrammは1937年に熱分析により新しく δ 相の存在を明らかにし⁽⁸⁾、さらに翌1938年に δ 相の δ_1 相への変態を発表し、Fig. 1-1の平衡状態図を提案した⁽⁹⁾。Schrammによって提案されたFe-Zn系平衡状態図の特徴は、Fe側に共析変態が存在し、893 K（620℃）に再融反応（Metatectic reaction）⁽¹⁰⁾が存在することである。この状態図が以後のFe-Zn間反応に関する研究に用いられてきたが、この状態図には疑問点がある。その一つは、Fe側に存在する共析変態で、Schrammがこの状態図を提案したころからすでに r -loopの存在が予言されており^{(11)~(13)}、1960年代に入ってStadelmaierら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、Horstmannら⁽¹⁶⁾、Budurovら⁽¹⁷⁾によ

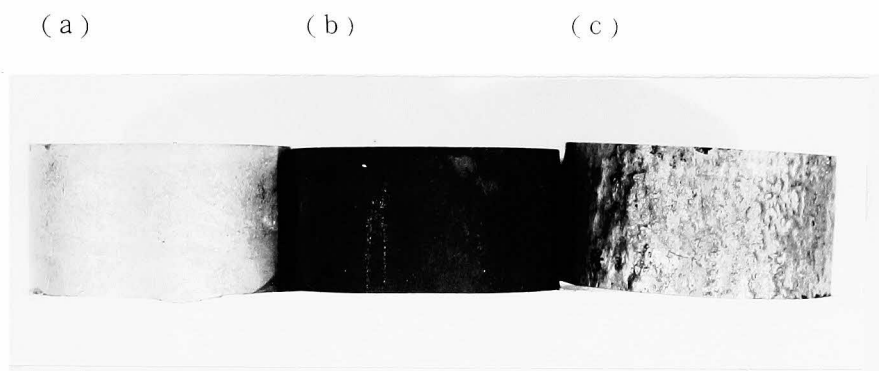


Photo. 1 — 1 Surface appearance of galvanized pipe.
(a) normal, (b) burnt, (c) irregular

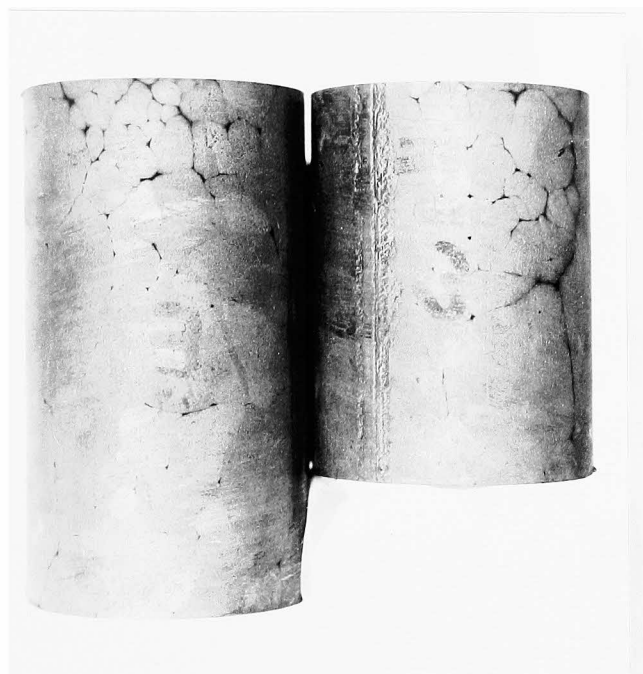


Photo. 1 — 2 Cracked surface of galvanized pipe.

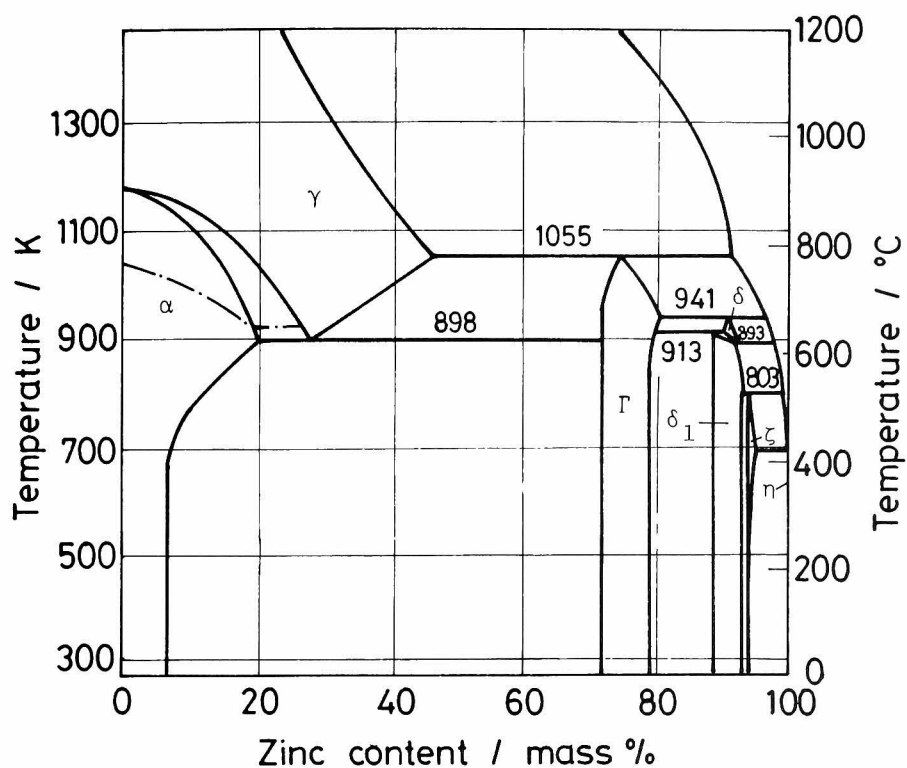


Fig. 1 — 1 Fe-Zn equilibrium diagram proposed by J.Schramm.⁽⁹⁾

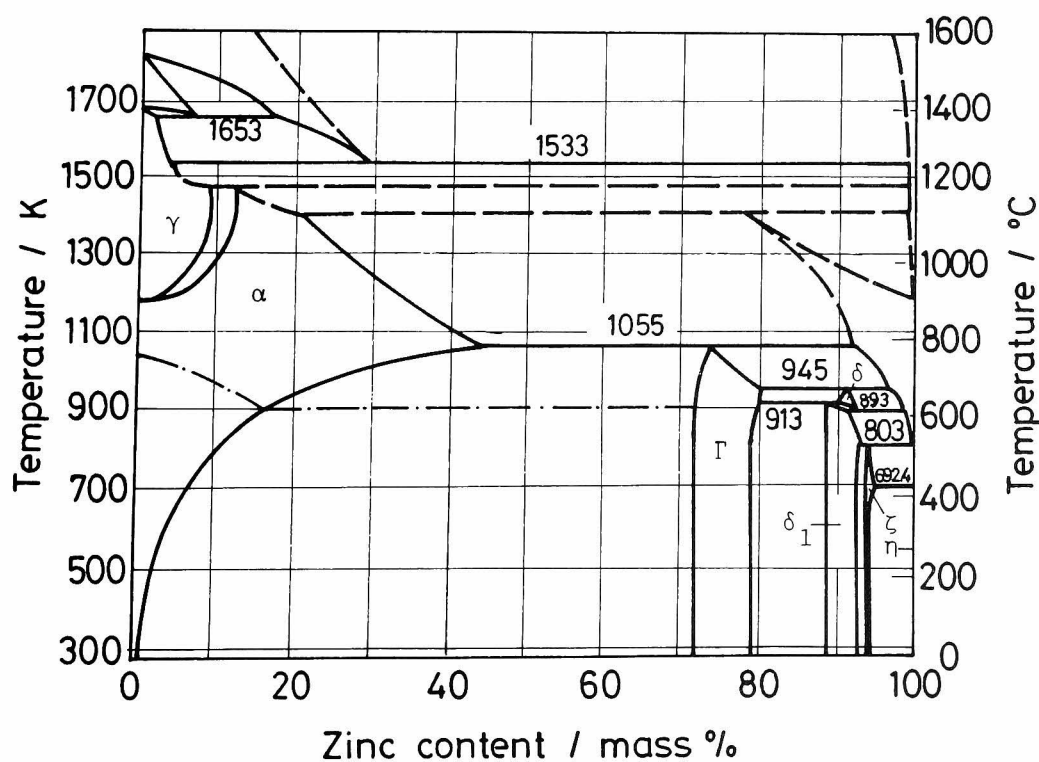


Fig. 1 — 2 Fe-Zn equilibrium diagram proposed by D.Horstmann and F.K.Peters.⁽¹⁶⁾

ってその存在が明らかにされた。Horstmann らおよび Budurov らが提案した Fe—Zn 系平衡状態図を Fig. 1—2 および Fig. 1—3 に示す。いま一つの疑問点は包晶反応 $L + \delta_1 \rightarrow \zeta$ が起る温度で、763 K (490°C) では包晶反応が起るが、773 K (500°C) 以上では起らない^{(19)~(22)}ことが報告されたことから、包晶温度を768 K (495°C) と改正した Fe—Zn 系平衡状態図が考えられた⁽²³⁾。

1970年代に入ると、Fe—Zn 系平衡状態図に関してさらに新しい発見がなされた。その一つは δ_1 相についてであり、Photo. 1—3⁽²⁴⁾に示すとおり鉄鋼を熔融亜鉛めっきすると鉄素地上に順に Γ 、 δ_1 、 ζ の各相が形成され、 δ_1 相は鉄側の compact な δ_{1k} と亜鉛側の palisade な δ_{1p} とに分けられる。この δ_{1k} と δ_{1p} との間にはX線解析によっても差異を見出すことはできないが⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、EPMA による濃度測定において濃度飛躍が存在する⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾。1972年、Ghoniem ら⁽²⁸⁾はこの δ_1 相が別々の2相 δ_{1k} 相と δ_{1p} 相よりなることを報告し、新しい Fe—Zn 系平衡状態図を提案している。Ghoniem らが提案した状態図を Fig. 1—4 に示す。この状態図の特徴は、943

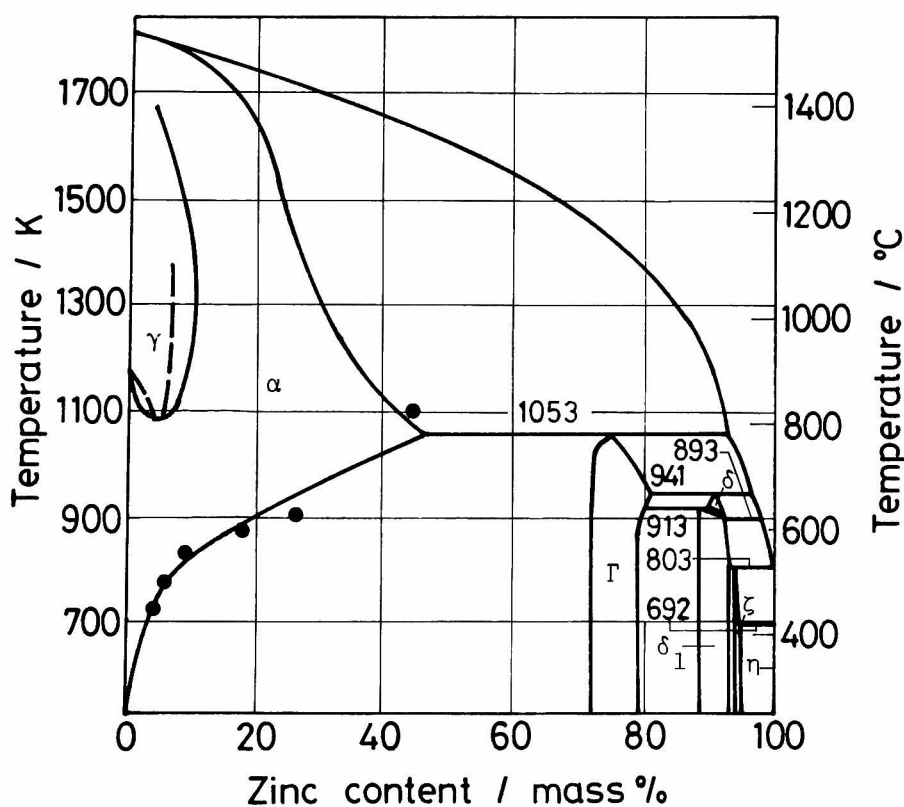


Fig. 1—3 Fe—Zn equilibrium diagram proposed by S. Budurov et al.⁽¹⁷⁾

● : data by G.R. Speich et al.⁽¹⁸⁾

---: γ -field by V.N. Svechnikov et al.⁽¹³⁾
and H.H. Stadelmaier et al.⁽¹⁵⁾

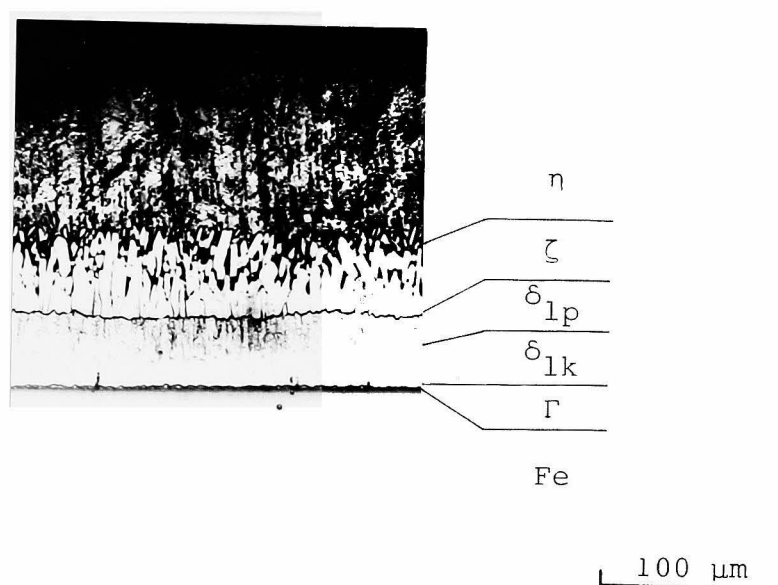


Photo. 1 — 3 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the zinc bath at 733 K for 1200 s.

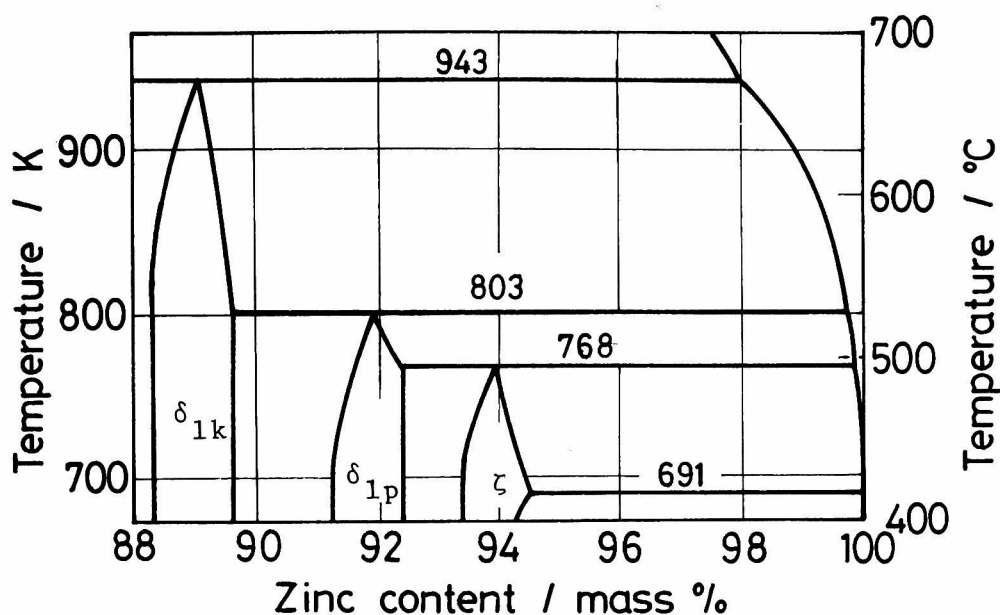


Fig. 1-4 Fe-Zn equilibrium diagram proposed by
M.A.Ghoniem et al. (28)

K (670 °C) に包晶反応 $L + \Gamma \rightarrow \delta_{1k}$, 803 K (530 °C) に包晶反応 $L + \delta_{1k} \rightarrow \delta_{1p}$ が存在し, Fig. 1-1において893 K (620 °C) に存在していた再融反応がなくなり, δ 相が消滅したことである。この Ghoniem らの結果に対して, Bastin ら⁽²⁹⁾は1977年に追実験を行った結果から δ_{1k} と δ_{1p} とは別々の相とは云えないと反論している。二つ目の発見は, 合金層と鉄との界面に形成される Γ 相についてであり, この Γ 相は Photo. 1-4⁽³⁰⁾に示すとおり double Γ ⁽²⁷⁾として出現する場合がある。1974年に Bastin ら⁽³¹⁾は, この double Γ が別々の Γ 相および Γ_1 相よりなることを報告し, Fig. 1-5 に示す Fe-Zn 系平衡状態図を提案した。この Γ および Γ_1 相に対して, Ferrier⁽³²⁾はそれぞれ Γ_1 および Γ_2 と記しているが, 一般には Γ および Γ_1 と呼ばれている。Bastin らの状態図の特徴は, 約823 K (550 °C) に包析反応 $\Gamma + \delta_{1k} \rightarrow \Gamma_1$ が存在することである。また, この状態図は Ghoniem ら⁽²⁸⁾が提案した Fe-Zn 系平衡状態図を基にしているため, Fig. 1-1では存在していた893 K (620 °C) における再融反応, および δ 相は存在しない。最後に ζ 相の安定存在領域について述べる。 ζ 相の安定存在領域は, Schramm⁽⁹⁾の報告では803 K (530 °C) までであるが, Horstmann ら⁽¹⁶⁾の報告により768 K (495 °C) と考えられるようになった。これに対して, Mackowiak ら⁽³³⁾は熱力学的考察から⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾798 ± 10 K (525 ± 10 °C) まで, また Gellings ら⁽³⁶⁾は804 ± 10 K (531 ± 10 °C) までと報告している。

以上述べたごとく, Fe-Zn 系平衡状態図は半世紀の間にさまざまな改変がなされてきたが, このことは Fe-Zn 金属間化合物の単体を作製することが困難だったことに起因している。最

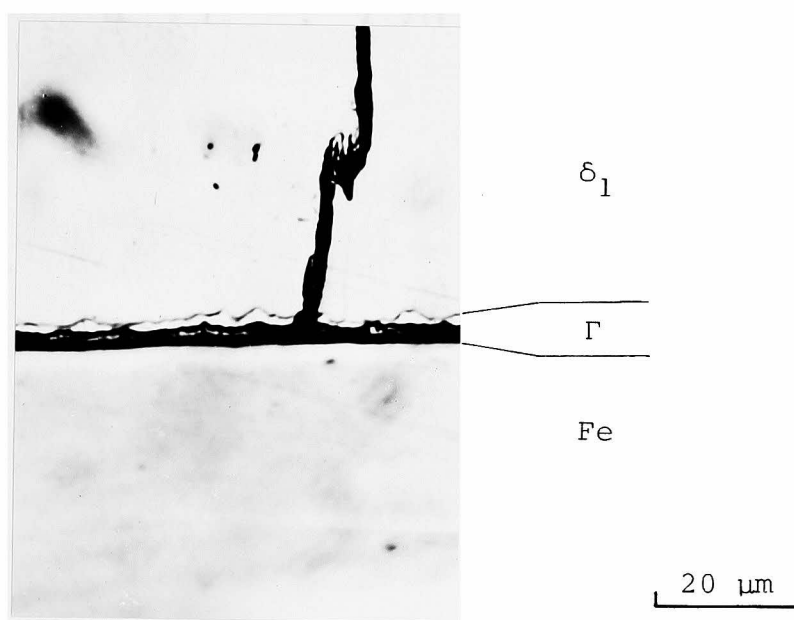


Photo. 1 — 4 Structure of the double gamma layers formed on pure iron immersed into the zinc bath at 733 K for 3000 s.

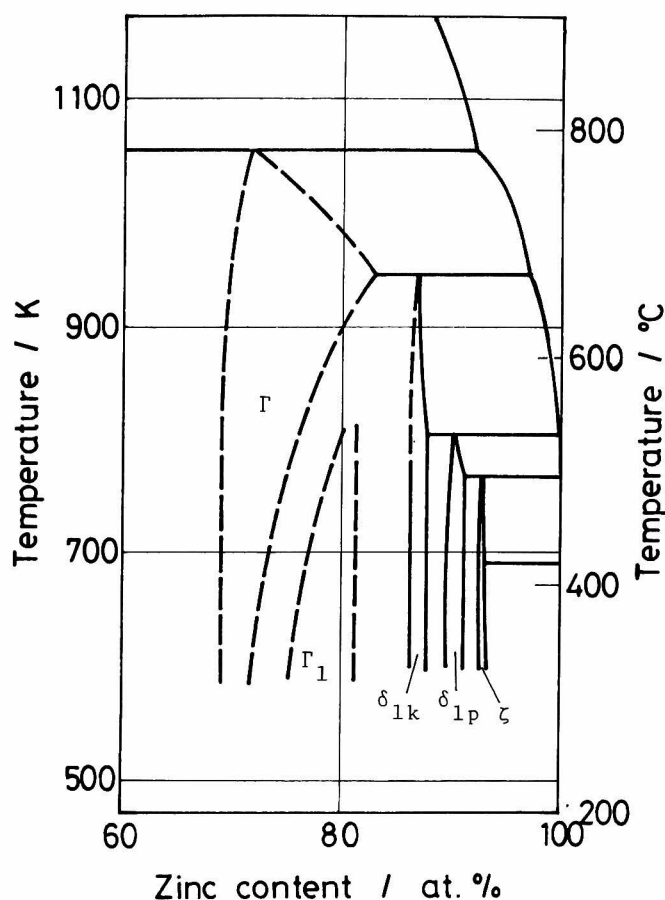


Fig. 1 - 5 Fe-Zn equilibrium diagram proposed by G.F.Bastin et al. ⁽³¹⁾

近, Fe-Zn 金属間化合物の製造法が報告されており ^{(36) - (39)}, 今後さらに新しい知見を基にしてより確かな状態図が決定されると思われる。

最後に, 本研究では以上述べた Fe-Zn 間平衡状態図の変遷に基づいて Fig. 1 - 6 に示す状態図を用いた。すなわち, 鉄側には共析変態が存在せず r -loop が存在し, 803 K (530 °C) に $L + \delta_1 \rightarrow \zeta$ 包晶反応が存在し, 823 K (550 °C) に $\Gamma + \delta_1 \rightarrow \Gamma_1$ 包析反応が存在すると考えた。 δ 相は 2.2.2 において述べるとおり存在が確認されていないので, 再融反応とともに存在しないと考え, δ_{1k} と δ_{1p} とは X 線的に差がないことから一つの相 δ_1 相が腐食により別々の現われ方をしたものと考えた。

2.2 Fe-Zn 間反応の速度論に関する研究

Fe-Zn 間反応の速度論に関する研究を, 1. 反応の評価方法, 2. 反応温度の影響, 3. 反応時間の影響, 4. 亜鉛浴への添加物の影響, 5. 鋼中不純物および合金元素の影響に分けて, それぞれについて展望する。

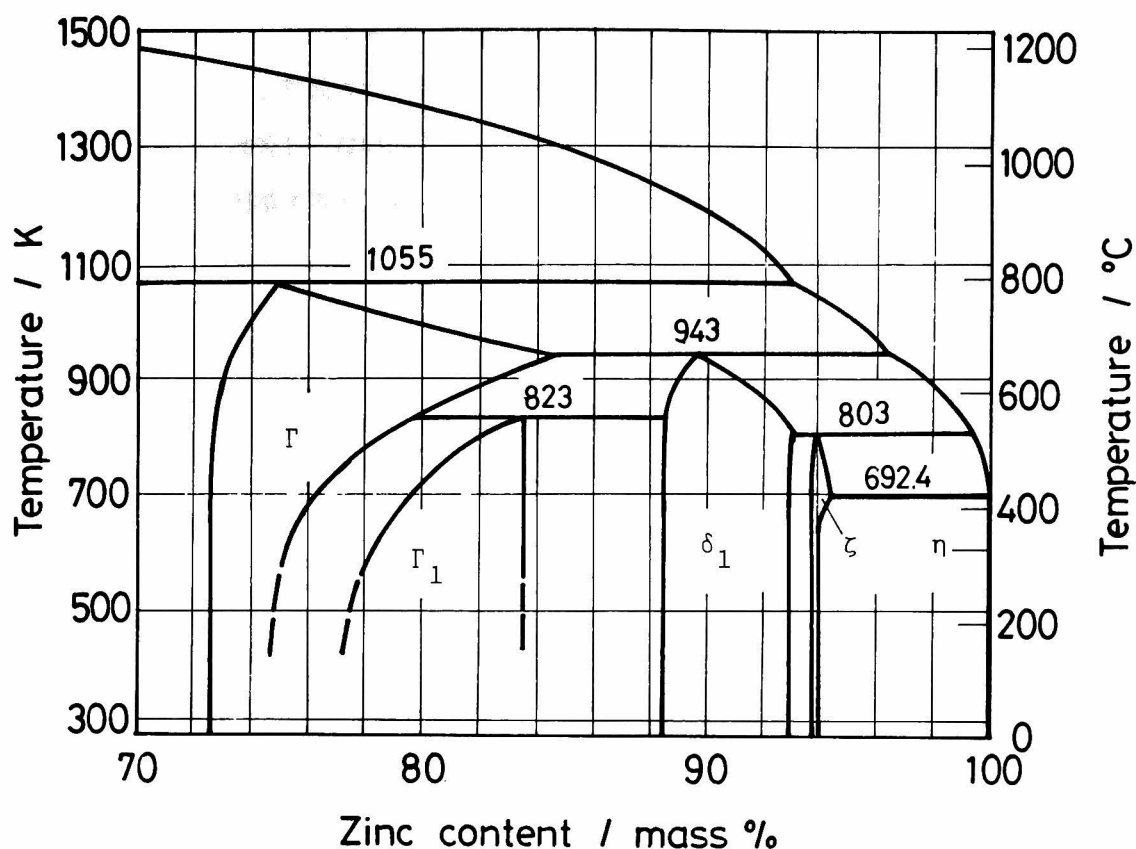


Fig. 1 - 6 Fe-Zn equilibrium diagram used in this study.

2.2.1 反応の評価方法

鉄鋼を熔融亜鉛めっきすると、鉄は亜鉛と反応して合金層と呼ばれる Fe-Zn 金属間化合物の層を形成するとともに、一部は溶けた亜鉛中に入りドロスとなる。この Fe-Zn 間反応を評価する方法には主として 3 つの方法が採用されている。一つは、鉄損失 (iron mass loss) と呼ばれる値で反応を評価する方法で、これは亜鉛めっきする前の試料重量から亜鉛めっき後形成された合金層を溶し出して除いたあとの試料重量を差し引き、一般に規格化するためにこの重量差をめっき前の試料表面積で除した値が用いられる。これを式で示せば次式のごとくなり、 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ あるいは $\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}$ の単位が用いられる。

$$\text{鉄損失} \left(\frac{\Delta W}{S} \right) = \frac{\text{めっき前の試料重量} - \text{めっき後合金層を除いた試料重量}}{\text{めっき前の試料表面積}}$$

二番目の方法は、亜鉛の付着量で反応を評価する方法である。この付着量は JIS H 0401⁽⁴⁰⁾ に示されているごとく 2 つの方法、(i) 重量法 (直接法) : めっき前後の試料重量差を試験片の表面積で除した値を用いる、(ii) 塩化アンチモン法 (間接法) : めっき後の試料重量から、三塩化アンチモンまたは三酸化アンチモンを溶解した塩酸溶液でめっき層を除去した後の試料重量を減じ、この値を試料表面積で除した値を用いる、がある。この 2 つの方法

で得られた値は、文献によっては区別を明らかにしていないものもあるが、鉄と熔融亜鉛とが反応して合金層が形成されるために、めっき前の試料重量とめっき試料のめっき層を除去した後の重量とは等しくないので一致しない。この亜鉛付着量と同じ値を意味する言葉を文献から引用して列挙すると、“coating weight”⁽⁴¹⁾，“zinc pick-up”⁽⁴²⁾，“zinc retention”⁽⁴³⁾，“weight increase”⁽⁴⁴⁾，“weight of zinc”⁽⁴³⁾，“weight of coating”⁽⁴⁵⁾などである。これらの値は、それ自身で用いられると同時に、被覆厚さに換算されて用いられることも多い。

三番目の方法は、個々の合金層あるいは全合金層厚さで反応を評価する方法である^{(24)(25)(46)～(53)}。このほかに、丸棒試料を用いてその半径の減少速度で反応を評価する方法⁽⁵⁴⁾、試験片素地の厚さ減少で評価した方法⁽³³⁾⁽⁵⁵⁾，“excess iron”と呼ばれる熔融亜鉛中へ溶出した鉄量で評価した方法⁽⁵⁶⁾などがあり、丸棒試料の半径減少および試験片素地厚さの減少は iron mass loss に対応づけられる。

以上のように種々の方法で Fe-Zn 間反応が評価されているが、Fe-Zn 間反応は先に述べたごとく合金層の形成と鉄の熔融亜鉛中への溶解という 2 つの現象から成り立っているので、この 2 つの現象を総合的に評価する必要がある。

鉄鋼を熔融亜鉛めっきしたときに得られるめっき層は、素地上の合金層と亜鉛浴からの試料の引き上げに際して表面に付着した融液が冷却されて凝固した亜鉛層よりなる。この亜鉛層の厚さは、浴からの試料の引上げ速度、浴の温度、浴の粘性、引上げ後の試料表面に付着した液体亜鉛の除去の有無に影響されるが、Fe-Zn 間の反応により形成される層ではない。亜鉛付着量は、この亜鉛層の重量も含んでいるために Fe-Zn 間反応を評価するための指針としては良く用いられているにもかかわらず不適當である。鉄損失は全反応鉄量を表わすことより、全体の反応を評価する値として用いることができるが、合金層形成および鉄の熔融亜鉛中への溶解反応それぞれについて評価するためには用いられない。しかも鉄損失を求めるには形成されためっき層を溶し出す必要があるが、溶し出すときに合金層のみならず亜鉛を含まない鉄素地まで溶解される可能性がある。合金層の成長を評価する方法として、合金層の成長を合金層上に置かれ、合金層の成長につれて動く挺子を用いて直接測定する方法⁽⁵⁷⁾があるが、合金層／鉄素地界面は反応の進行とともに鉄素地方向へ移動するので、この移動分を補正しなければならない。また、この測定方法では個々の合金層の成長を追跡することはできない。したがって、合金層形成を評価する方法は、顕微鏡により個々の層および全合金層厚さを追跡する方法^{(48)～(53)}が適當と考えられる。さらに、合金層中の鉄量を求め、全合金層厚さ、個々の合金層厚さに対応させることにより、より詳しく合金層の形成を評価できると思われる。鉄の熔融亜鉛中への溶解反応は、浴中へ溶け出した鉄量で評価でき、浴中の鉄量は浴を分析するか⁽²⁴⁾、全反応鉄量および合金層中の鉄量が正確な値であるならば、全反応鉄量から合金層中の鉄量を減ずることにより求めることができる⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾。Fe-Zn 間反応をよ

り良く理解するためには、全反応鉄量、合金層中の鉄量、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量、個々の合金層厚さ、全合金層厚さおよび合金層の形成された状態を総合的に検討しなければならない。

2.2.2 反応温度の影響

(a) 合金層組織

鉄鋼を熔融亜鉛めっきすると素地上に合金層、亜鉛層の順にめっき層が形成され、合金層は柵状層、柱状層、浮遊層よりなる。亜鉛層は、亜鉛浴から試料を上げる際に合金層表面に付着した融液が冷却されて凝固してできた層であり、 $\eta + \zeta$ の共晶組織であるが、 ζ は微細なために見えず亜鉛層と呼ばれる。鉄鋼の熔融亜鉛めっきは一般に713 K (440 °C) ~ 733 K (460 °C) 付近において行われているが、反応温度が変わるとめっき層の組織が変化する。ある反応温度において、いかなる合金層が形成されるかは Fe-Zn 二元系状態図を参照することにより予測することができる。第1節 Fig. 1-6 に示した Fe-Zn 系平衡状態図より、733 K (460 °C) において形成される合金層は Fig. 1-7 に示すとおり、表面に付着した亜鉛 (η) 層につづいて ζ 層、 δ_1 層、 Γ_1 層、 Γ 層それに亜鉛を固溶した α -Fe の順となる。各相の層境界における Fe あるいは Zn の濃度は、Fig. 1-6 に示した状態図に 733 K (460 °C) の横線を入れた場合に、この線と各相の境界線との交点が示す濃度である。これら各相の中で Γ 、 Γ_1 、 δ_1 および ζ は金属間化合物を主体

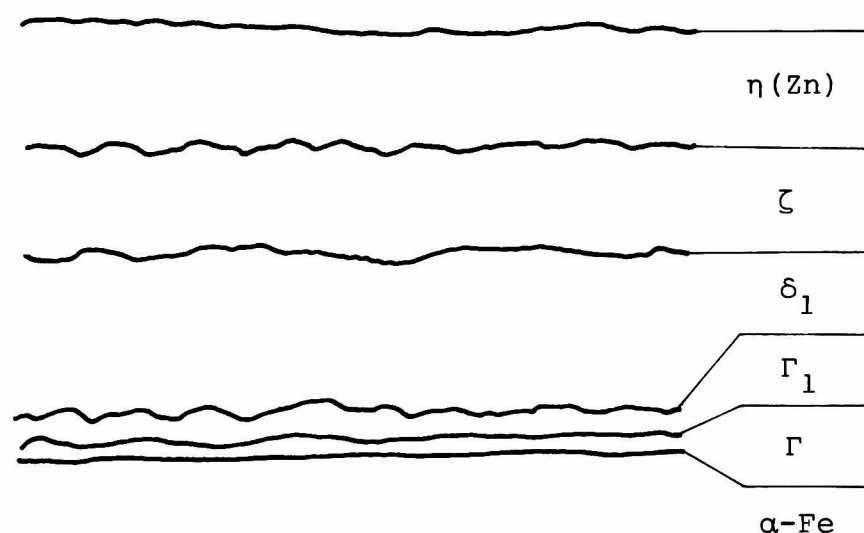


Fig. 1-7 Schematic diagram of the alloy layer formed at 733 K expected from the Fe-Zn diagram shown in Fig. 1-6.

とした固溶体であり， α と η はそれぞれ鉄側および亜鉛側の1次固溶体である。Fe-Zn系の金属間化合物の性質をTable 1-1にまとめて示す⁽³³⁾。 δ 相については以下に述べるごとく単独相として得られておらず，その性質は分っていないが，六方晶であろうと推測されている⁽⁶⁶⁾。

Table 1-1 Properties of the Fe-Zn intermetallic compounds.

	$\Gamma, \text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$\Gamma_1, \text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	$\delta_1, \text{FeZn}_{10}$	ζ, FeZn_{13}
Crystal structure	bcc	fcc	hcp	monoclinic
Lattice parameter, Å	8.97	17.96	$a 12.8; c 57.7$	$a 13.4; b 7.5; c 5.1$
Specific gravity ⁽⁶⁰⁾	7.36	...	7.24	7.18
Composition range, at.-%				
Hansen and Anderko (723K) ⁽⁶¹⁾	31.3-23.7	...	13.0-8.1	7.2-6.9
Bastin et al. (773K) ⁽³¹⁾	31.5-25.0	21.0-18.5
Ghoniem and Löhberg (723K) ⁽²⁸⁾	13.4-8.7	7.5-6.5
Onishi et al. (s-s at 573K) ⁽⁶²⁾	9.5
Short and Mackowiak (s-g at 774K) ⁽⁶³⁾	40.2-35.9	24.6-22.1	16.9-12.5	12.2-12.0
Brown (773K pressure) ⁽³³⁾	13.4-8.5	7.5-6.7
Microhardness				
Allen ⁽⁶⁴⁾	250	...	350-300	200
Bastin et al. ⁽³¹⁾	326	505	358	208
Drewitt ⁽⁶⁵⁾	450	...	380-200	150
Short and Mackowiak (s-g) ⁽³¹⁾	265	340	315	250

さて，鉄と熔融亜鉛との反応により形成される合金層の反応温度による変化は，(i) 亜鉛の融点から763 K (490°C)まで，(ii) 763 K (490°C)から803 K (530°C)まで，(iii) 803 K (530°C)から893 K (620°C)まで，(iv) 893 K (620°C)から943 K (670°C)まで，(v) 943 K (670°C)から1055 K (782°C)まで，の温度域に分けて説明される。

(i) 亜鉛の融点から763 K (490°C)までの場合

この温度域で形成される合金層は鉄素地から順に薄い Γ 層，厚い δ_1 層および ζ 層であり，

δ_1 層には鉄側の δ_{ik} と亜鉛側の δ_{ip} とが認められる。Fe-Zn 系平衡状態図から判断すると、鉄素地上に α 固溶体が形成され、つづいて Γ , Γ_1 が形成されと考えられる。ところで、亜鉛を固溶した α -Fe の結晶構造は bcc であり、亜鉛を固溶していない α -Fe と同じことから両者は区別できない。このため、これまでの Fe-Zn 間反応に関する研究の多くは、この亜鉛を固溶した α -Fe 層を取扱っていない。また、 Γ 層と Γ_1 層とについては、明らかに 2 層として区別できる場合を除くと Γ 層と記述されている。そこで、本研究においても α -Fe は特別に区別せず、 Γ 層と Γ_1 層が薄い場合にはまとめて Γ 層と記述する。なお、大西ら⁽⁶⁷⁾ は Fe-Zn 混合圧粉体を用いた実験において α 固溶体が出現しないことを報告し、この理由として α 固溶体中の相互拡散係数が小さいことを挙げている。また鈴木ら⁽⁶⁸⁾ も鉄と亜鉛蒸気との反応において 773 K (500°C) 以下では α 固溶体が出現しないことを報告している。

(ii) 763 K (490°C) から 803 K (530°C) までの場合

Fe-Zn 系平衡状態図からは 803 K (530°C) まで Γ , δ_1 , ζ の順に合金層が形成されると判断されるが、753 K (480°C) 以上では ζ 結晶の核生成が極端に少なくなる⁽²¹⁾ ことから 763 K (490°C) 以上では ζ 層が形成されない。このため 763 K (490°C) から 803 K (530°C) までの温度域では鉄素地上に薄い Γ 層、薄い δ_1 層、($\delta_1 + \eta$) 層[†] が形成される。($\delta_1 + \eta$) 層は、反応時間が長くなるにつれて亜鉛中へ剥離する。 Γ 層については出現しないとの報告⁽⁶⁶⁾ や、逆に double Γ と呼ばれる 2 重層として出現する⁽²⁷⁾⁽³⁰⁾ と報告されているが、Bastin らの報告⁽³¹⁾ から Γ と Γ_1 とが出現していると考えられる。Mackowiak ら⁽³³⁾ は Γ が出現し、 Γ_1 が出現することもあるとして Hershman の結果⁽²⁷⁾ を報告しているが、Horstmann⁽⁶⁶⁾ は同じ Hershman の結果を α 固溶体が Γ 相の鉄側に形成される証拠として用いている。

(iii) 803 K (530°C) から 893 K (620°C) までの場合

この温度域において形成される合金層は、鉄素地から順に薄い Γ 層、 δ_1 層、($\delta_1 + \eta$) 層であり、($\delta_1 + \eta$) 層の亜鉛側は分裂して小結晶片となる。古賀ら⁽⁶⁹⁾、および de Bree ら⁽⁷⁰⁾ は、純鉄と純亜鉛とをこの温度域において反応させた場合には、鉄素地上に薄い Γ 層と薄い δ_1 層しか形成されないことを報告しているが、同時に、亜鉛浴が鉄を飽和量含む場合には他の研究者と同じ組織が得られることを報告している。また、Harvey⁽⁷¹⁾ も 823 K (550°C) において δ_1 層が薄い組織を得ている。

(iv) 893 K (620°C) から 943 K (670°C) までの場合

この温度域において形成される合金層は、薄い Γ 層、亜鉛側の界面が角ばっている δ_1 層

† : この ($\delta_1 + \eta$) 層の生成については第 2 章第 4 節で述べる。

よりなり，亜鉛層中には δ_1 結晶が浮遊している。Schramm⁽⁹⁾のFe-Zn系平衡状態図にしたがえば， δ 相がめっき層中に出現することが期待されるが，速い急冷によっても δ 相を得ることはできない⁽³³⁾。 δ 相の存在を否定した Ghoniem ら⁽²⁸⁾の状態図にしたがえば， δ 相は出現しなくて当然である。

(v) 943 K (670°C) から1055 K (782°C) までの場合

この温度域において形成される合金層は，薄い Γ 層と薄い δ_1 層よりなる。 δ_1 相は，Fe-Zn系平衡状態図からはこの温度域において形成されないはずであるが，冷却に際して Γ 相が分解して形成される。

(b) 合金層厚さ

上述のごとく，形成される合金層が温度域により異なることから，形成される合金層の厚さの温度依存性についての報告は少なく，しかも個々の合金層の厚さについての結果であり⁽²⁷⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾，全合金層厚さの温度依存性を示した報告は数例である⁽²²⁾⁽²⁵⁾。そこで，合金層厚さに関する従来の研究を次項の時間依存性において展望する。

(c) 反応鉄量

温度の依存性として，全反応鉄量の温度依存性に関する従来の研究をみると，全反応鉄量の温度依存性については多くの報告がなされているが^{(4)(16)(24)(26)(27)(30)(33)(34)(51) ~ (55)(63)(64)(69)(70)(74) ~ (87)}，これらの報告を要約すると Fig. 1-8 に示すとおりである。全反応鉄量は，線 I で示され

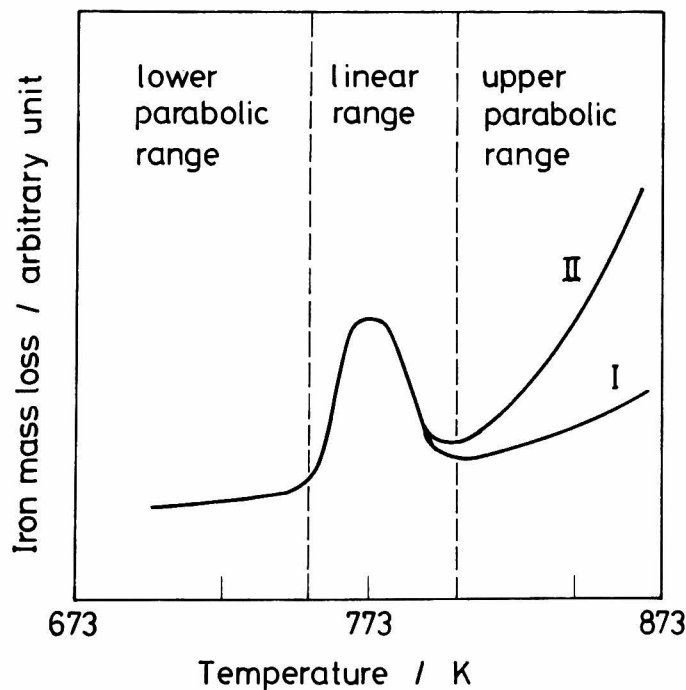


Fig. 1-8

Temperature dependence of iron mass loss (arbitrary unit).

るとく亜鉛の融点から 7 5 3 K (4 8 0 °C) ~ 7 6 3 K (4 9 0 °C) の温度までは温度の上昇とともにゆるやかに増大するが、この温度から 7 9 3 K (5 2 0 °C) ~ 8 0 3 K (5 3 0 °C) までの温度域においては大きく、7 7 3 K (5 0 0 °C) 付近に極大を示し、8 0 3 K (5 3 0 °C) 以上の温度においては再び温度上昇とともにゆるやかに増加する。一部の研究者は⁽²⁴⁾⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾, Fig. 1-8 の線 II で示されるごとく、全反応鉄量が 8 0 3 K (5 3 0 °C) 以上の温度において急激に増加することを報告している。なお、図中の lower parabolic range, linear range, および upper parabolic range については 2. 2. 3 反応時間の影響において述べる。

2. 2. 3 反応時間の影響

(a) 合金層組織

鉄を溶融亜鉛と反応させた場合に形成されるめっき層の組織に及ぼす反応時間の効果は、反応温度の変化によるめっき層の変化ほど顕著ではなく、一般に個々の合金層の厚さの比率が変化するだけである。例外として、7 7 3 K (5 0 0 °C) 付近において形成される ($\delta_1 + \eta$) 層は、反応時間が長くなるにつれて表面から分裂して溶融亜鉛中へ剥離する⁽²⁴⁾⁽³³⁾。

(b) 合金層厚さ

形成される合金層は、反応時間が長くなるにつれて成長し厚くなる。この合金層の成長は、一般に次式によって表わされている。

$$d = At^m \quad (1-1)$$

ここで、 d は個々の合金層厚さあるいは全合金層厚さであり、 t は反応時間、 A および m は定数である。時間指数 m が 0. 5 の場合には合金層の成長が放物線則にしたがうことを意味し、1. 0 の場合には直線則にしたがうことを意味する。多くの研究者が、鉄と溶融亜鉛との反応により形成される合金層の成長を研究しており、Table 1-2 に時間指数 m の値をまとめて示す^{(16)(25)(27)(63)(79)(88)~(95)}。Table 1-2 中には参考のために Fe(s)-Zn(s) 拡散対を用いた研究、Fe(s)-Zn(g) 対についての研究結果をも示した。また、表中に Γ あるいは δ_1 にのみ値が記入されているのは、それらの研究が Γ と Γ_1 あるいは δ_{1k} と δ_{1p} とを区別していないことを意味する。Table 1-2 より、 Γ 層の成長に対する時間指数は約 0. 2 であり、 ζ 層の成長に対する時間指数は約 0. 3 といずれも 0. 5 より小さい。これに対して、 δ_1 層の成長に対する時間指数はほぼ 0. 5 あるいはそれより少し大きい値であり、 δ_1 層は放物線的に成長する。Scheil ら⁽⁷⁶⁾ は、表には記していないが、全反応鉄量が大きい 7 7 3 K (5 0 0 °C) における合金層の成長は、反応時間に対して直線則にしたがうことを報告している。このように合金層厚さと反応時間との関係は一つの式で整理されているが、Sjoukes⁽⁹⁴⁾

Table 1 — 2 Exponent of time for the growth of the alloy layers.

Source	Γ	Γ_1	δ_{1k}	δ_{1p}	δ_1	ζ	Total
D. H. Rowland ⁽⁸⁸⁾	0.13				0.53	0.31	
D. J. Blickwede ⁽⁸⁹⁾	0.099				0.60	0.156	
H. Bablik et al. ⁽⁹⁰⁾							0.45
D. Horstmann ⁽⁷⁹⁾	0.50				0.50		
D. Horstmann et al. ⁽¹⁶⁾	0.50				0.50		
K. Slivkov et al. ⁽⁹¹⁾					0.50	0.50	
F. Stricker et al. ⁽⁹²⁾							0.50
C. Allen ⁽⁶⁴⁾ ($< 763K$)	0.25		0.75	0.45	0.65	0.35	0.55
($> 803K$)	0.42		0.5–0.65	0.45–0.85			
O. Caloni et al. ⁽⁹³⁾							0.56
A. A. Hershman ⁽²⁷⁾	0.22				0.64–0.68		
F. Sjoukes ⁽⁹⁴⁾	0.23				0.58	0.26	
N. R. Short et al. ⁽⁶³⁾ (s–g at 773K)	0.16	0.28			1.03	0.53	0.95
M. Onishi et al. ⁽²⁵⁾ (s–s at 685K)					0.55	0.42	
M. Onishi et al. ⁽⁹⁵⁾ (s–s at 683K)	0.23				0.49	0.36	0.43

は、738 K (465 °C) における実験において時間指数が反応時間が長くなるにつれて変化することを報告している。また、Blickwede⁽⁶⁶⁾は、合金層厚さと反応時間の平方根との関係は、ある反応時間で曲折した2本の直線となり、 ζ 層は反応時間が長くなると成長が遅くなり、 δ_1 層は逆に速くなることを報告している。さらに、Hershman⁽²⁷⁾⁽⁸²⁾は、773 K (500 °C) 付近においてある反応時間範囲内では δ_1 層が一定厚さを示すことを報告している。若松ら⁽⁴⁷⁾は、各合金層の形成は同時に起るのではなく、新しい相が形成されるにつれてすでに存在している合金層の成長が影響されることを報告している。

ところで、(1-1)式の定数Aは、一般にArrhenius型の次式で表わされる。

$$A = a \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (1-2)$$

ここで、aは定数、Qは活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは反応温度である。Table 1-3に求められたQの値を示す。表には参考のために、Fe(s)-Zn(s)反応およびFe(s)-Zn(g)反応についての結果も示す。

Horstmann⁽⁶⁶⁾は、753 K (480 °C) から803 K (530 °C)の間では Γ 層が形成されないと考えているが、この温度域を除くと693 K (420 °C) から893 K (620 °C)までの温度域における Γ 層の成長に対して60.3 kJ·mol⁻¹ (14.4 kcal·mol⁻¹)の活性化エネルギーを得ている。一方、Allen⁽⁶⁴⁾は803 K (530 °C)以上における Γ 層の成長に対して195.4 kJ·mol⁻¹ (46.7 kcal·mol⁻¹)の活性化エネルギーを得ている。また、鈴木ら⁽⁹⁸⁾はFe(s)-Zn(g)反応における Γ 層の成長に対して58.6 kJ·mol⁻¹ (14.0 kcal·mol⁻¹)の値を得ている。 δ_1 層の成長に対してHorstmann⁽⁶⁶⁾は92.1 kJ·mol⁻¹ (22.0 kcal·mol⁻¹)、Allen⁽⁶⁴⁾は803 K (530 °C)以上で63.2 kJ·mol⁻¹ (15.1 kcal·mol⁻¹)の活性化エネルギーを得ている。Fe(s)-Zn(s)反応における δ_1 層の成長に対して、大西ら⁽²⁵⁾は94.2 kJ·mol⁻¹ (22.5 kcal·mol⁻¹)の活性化エネルギーを得ている。 ζ 層の成長は、Table 1-2に示すとおり時間指数が約0.3であることから、拡散律速でないためFe(s)-Zn(l)反応においては活性化エネルギーが得られていない。Fe(s)-Zn(s)反応における ζ 層の成長は放物線則に従うが、その成長に対する活性化エネルギーは温度域により変化する。

以上述べたように、合金層の成長に対する活性化エネルギーは、研究者、温度域、実験系により異なり、統一に到っていないのが現状である。

(c) 反応鉄量

全反応鉄量の反応時間依存性についても、合金層厚さの反応時間依存性と同型の式で整理されている。

Table 1 – 3 Activation energy for the growth of the alloy layers.

Source	Layer	Temperature range (K)	Activation energy	
			(kJ·mol ⁻¹)	(kcal·mol ⁻¹)
D. Horstmann et al. ⁽⁶⁶⁾	Γ	693–753, 803–893, 945–1013	60.3	14.4
	δ_1	893–945	299.3	71.5
C. Allen ⁽⁶⁴⁾	overall	lower parabolic range	92.1	22.0
	overall	upper parabolic range	51.9	12.4
	δ_1	lower parabolic range	47.3	11.3
	Γ	upper parabolic range	63.2	15.1
	δ	573–673	195.4	46.7
	ζ	573–673	94.2	22.5
M. Onishi et al. ⁽⁶²⁾ (s–s)	ζ	513–595	62.4	14.9
	ζ		74.9	17.9
M. Onishi et al. ⁽⁶⁷⁾ (s–s)	ζ	598–681	115.1	27.5
H. Suzuki et al. ⁽⁶⁸⁾ (s–g)	Γ	773–873	58.6	14.0

$$\frac{4W}{S} = Bt^n \quad (1-3)$$

ここで、 $4W/S$ は単位表面積あたりの全反応鉄量であり、 t は反応時間、 B および n は定数である。全反応鉄量は、773 K (500℃) 付近の反応温度域において大きい、その時間依存性もこの温度域で大きいことが報告されている⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁷⁾⁽³³⁾⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁶⁾⁽⁷²⁾⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁶⁾⁽⁸²⁾。すなわち、753 K (480℃) ~ 763 K (490℃) 以下および793 K (520℃) ~ 803 K (530℃) 以上の反応温度域における時間指数 n は0.5で、全反応鉄量は反応時間が長くなるにつれて放物線則にしたがって増加するが、中間の温度域においては n は1.0となり、全反応鉄量は反応時間が長くなるにつれて直線則にしたがって増加する。このことから、3つの温度域は温度の低い方から順に lower parabolic range, linear range, および upper parabolic range と呼ばれている。これらの関係を Table 1-4 にまとめて示す。

Table 1-4 Characteristics of parabolic ranges and linear range.

	lower parabolic	linear	upper parabolic
Temperature range (K)	693 } 753-763	753-763 } 793-803	793-803 <
Time exponent of iron mass loss	0.5	1.0	0.5
Remarks	increases ex- ponentially with temperature	maximum in the region of 773 K	increases ex- ponentially with temperature

lower parabolic range における (1-3) 式の速度定数 B は、反応温度が高くなるにつれて大きくなり、753 K (480℃) ~ 763 K (490℃) の間では大きくなる割合が大きい。linear range における速度定数の値は、ばらつきがあるものの773 K (500

℃) において大きい。upper parabolic range における速度定数の値は, 893 K (620℃) までは研究者によりばらつきがあるが, 893 K (620℃) ~ 945 K (672℃) および 945 K (672℃) ~ 1013 K (740℃) の反応温度域では反応温度の上昇とともに大きくなる⁽⁶⁶⁾。

parabolic range における (1-3) 式の速度定数 B と反応温度との間には次式の関係が成り立つ。

$$B = b \exp \left(- \frac{Q'}{RT} \right) \quad (1-4)$$

ここで, b は定数であり, Q' は活性化エネルギー, R は気体定数, T は反応温度である。全反応鉄量に対して求められた活性化エネルギー- Q' の値を Table 1-5 に示す。Horstmann

Table 1-5 Activation energy for the iron mass loss.

Source	Temperature range (K)	Activation energy	
		(kJ·mol ⁻¹)	(kcal·mol ⁻¹)
D. Horstmann et al. ⁽⁶⁴⁾	693-753, 803-893, 945-1013	60.3	14.4
	893-945	172.4	41.2
W. N. Brown ⁽³²⁾	843-893	312.4	74.7
	923-1013	10	2.4

ら⁽⁶⁶⁾と Brown⁽³⁴⁾の値を比較すると大きな差があるが, Horstmann らが 693 K (420℃) ~ 753 K (480℃) などについて得た 60.3 kJ·mol⁻¹ (14.4 kcal·mol⁻¹) は, Table 1-3 に示した Γ 層の成長に対して彼ら自身が得た活性化エネルギーと同じ値である。Horstmann は, このことより Γ 層中の拡散が Fe-Zn 間反応における放物線則の原因であり, 773 K (500℃) 付近においては Γ 層が形成されないために直線則になると考えた。直線則が起る原因として, (1) 形成された金属間化合物層が coherent から non-coherent に変化するため⁽⁴⁾, (2) ζ 層が存在しないために亜鉛が δ_1 の割れ目を通して侵入し, 拡散経路が短くなるため⁽⁶⁰⁾, (3) $\delta_1 + L \rightarrow \zeta$ 反応が起るため⁽²⁶⁾, などが報告されているが, これらの説はいずれも 803 K (530℃) 以上において放物線則が成り立つことを説明していない。Horstmann の説により upper parabolic range の出現が説明された訳であるが, Allen ら⁽²⁶⁾あるいは Harvey⁽⁷¹⁾は, linear range においても Γ 層が形成されることを報告し, Horstmann の説を否定している。Allen ら⁽²⁶⁾は, ζ 中の体拡散が lower

parabolicの原因であり、 ζ の不安定化および δ_{ip} の非等方的な性質のために linear attack が起り、803 K (530 °C) 以上では δ_1 が compact になるために反応速度が低下すると考えた。これに対して、Gellings⁽⁹⁹⁾は、Ghoniem ら⁽²⁸⁾の Fe-Zn 系平衡状態図を基にして parabolic range では δ_{ik} 中の拡散が速度律速段階であり、773 K (500 °C) 付近では δ_{ip} と亜鉛とが接触し、亜鉛が δ_{ip} 中の亀裂を通して Γ あるいは Fe と直接反応するために直線則となると説明している。しかしながら、この Gellings の説も Ghoniem の状態図が否定されていることから疑わしい。

以上のごとく、Fe-Zn 間反応において放物線則と直線則が現われることに対して種々の説明が試みられているが、いまだ確たる説明はない。

2.2.4 亜鉛浴への添加物の影響

亜鉛浴として用いる亜鉛中には Pb, Cd, Sn, Fe などが含まれている。通常用いられている等級の亜鉛中に含まれる量ではこれらの元素が Fe-Zn 間反応に影響を及ぼすことはない⁽⁸²⁾、量が多くなると影響を及ぼす。

(a) Pb および Sn

熔融亜鉛めっきが行われている 723 K (450 °C) ~ 733 K (460 °C) において、Pb は Zn と 2 液相に分離するので、ドロス——亜鉛中へ溶け出した余剰の鉄が亜鉛と結合してできた金属間化合物で、亜鉛浴の底に堆積するとともに一部は亜鉛浴中に浮遊している——の除去を容易にするために亜鉛浴の底に入れられる。このため Pb は亜鉛浴として用いられる亜鉛中に含まれるとともに、亜鉛浴の底に入れられた Pb から亜鉛浴へ入り、浴温度における飽和量が亜鉛浴中へ溶け込んでいる。Pb は、亜鉛浴中に多量に存在すると亜鉛層の展延性を低下させるためにめっき密着性を劣化させるが、後述する Sn ほど顕著でない⁽⁸⁰⁾。また、“華”と呼ばれる亜鉛めっき鋼板表面のスパンゲルの形成に、Sn, Cd, Sb とともに影響を及ぼす。

Sn は、0.002 % 以上亜鉛浴中に入るとめっき密着性を劣化させる⁽⁸⁰⁾。また、Sn は Sb と同様に亜鉛と共晶を形成するために、スパンゲル形成に影響を及ぼす。

(b) Fe

鉄鋼を熔融亜鉛めっきする際に必ず鉄が浴中へ溶け出すために、めっき浴は飽和量以上に鉄を含む。これら余剰の鉄は、ドロスを形成して亜鉛浴の底に堆積するとともに一部は亜鉛浴中に浮遊する。

全反応鉄量と反応時間との関係を示す (1-3) 式の数値定数 B の値は、lower parabolic range においては亜鉛浴が鉄を飽和量含む場合と含まない場合とで大きな差はないが、803 K (530 °C) 以上の upper parabolic range においては鉄を飽和量含まな

い亜鉛浴について得られた速度定数が、鉄飽和亜鉛浴に対して得られたそれよりはるかに大きい⁽⁶⁶⁾。また、亜鉛浴中に鉄が存在すると、以下に述べる合金層形成を抑制するために浴へ添加された Al と結合するために有効 Al 濃度を減少させる⁽¹⁰¹⁾。さらに、亜鉛浴中の鉄量が多くなると、浴の流動性が悪くなり、鉄試料とのぬれ性が悪くなる。

(c) Al

鉄のごとく、必然的に亜鉛浴中へ入る元素の他に、めっき密着性、浴の流動性、めっき層の耐食性などの改良を目的として数多くの合金添加が研究されている^{(58)(78)(80)(83)(100)~(114)}。これらの合金元素添加の中で最も顕著な影響を及ぼす元素が Al である。

亜鉛浴中へ或る量以上の Al を添加して鉄を浸漬すると亜鉛より先に Al が鉄と反応し、 Fe_2Al_5 ⁽¹⁰²⁾ や Fe-Al-Zn 3 元化合物⁽¹¹¹⁾ が形成され、Fe-Zn 間反応が抑制されるために Fe-Zn 間化合物層が形成されず、めっき密着性が向上する。 Fe_2Al_5 や Fe-Al-Zn 3 元化合物は、時間経過とともに Zn を含み、ついには Fe-Zn 間化合物が形成される。Fe-Zn 間化合物が形成されるまでの期間は、亜鉛浴中の Al 濃度、鉄濃度、亜鉛浴の温度、浴の攪拌の有無、鋼中の Si 含有量、鋼表面の粗さ、などに影響される⁽³³⁾。また、亜鉛浴中へ Al を 1 % 以上添加するとめっき層の耐食性が改善されるが、Al 量を多くすると合金層生成を抑制する効果が薄くなる。Al と同時に Cu が浴中に存在する場合にはお互いの効果が中和される⁽³³⁾。

(d) その他の元素

他の元素について簡単にまとめると、Mg⁽¹⁰⁴⁾⁽¹¹²⁾、Cu⁽¹¹⁴⁾、Mn⁽³³⁾、Ag⁽¹⁰⁴⁾ などめっき層の耐食性を改善するが、Mg 添加の場合には表面外観が悪くなるなどの欠点もある⁽¹⁰⁴⁾。亜鉛浴中へ少量の Si を添加すると、フェロシリコンが形成される⁽¹⁰⁵⁾。その他、Sebisty⁽¹⁰⁶⁾⁽¹⁰⁷⁾ は、Cr、Ni、Ti、V、Zr などの元素について研究を行い、これらの元素が亜鉛浴中へ 0.2 % 程度まで添加されると被覆重量が低下することを報告している。

2.2.5 鋼中不純物および合金元素の影響

鉄鋼中には 5 元素と呼ばれる不純物が存在する。これらの不純物は、Fe-Zn 間反応に影響を及ぼしうる。また、近年、溶融亜鉛めっきの用途拡大に伴って高強度が要求される場合には低合金高張力鋼が溶融亜鉛めっきされるなど、種々の鋼種が被めっき材として使用されるようになってきたが、これらの鋼に含まれる合金元素もまた Fe-Zn 間反応に影響を及ぼしうる。これらの不純物元素および合金元素は少量であればめっき組織に影響を及ぼさないが⁽³³⁾、鉄鋼中に C、Si、Al、Cr、Nb が多量に入ると被めっき面に析出物あるいは非金属介在物として存在し、めっき密着性を劣化させる⁽¹⁰⁰⁾ ことからそれらの量が問題となる。

Horstmann⁽¹¹⁴⁾ は数多くの鋼中添加元素が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響を研究し、(1-3)

式の数値定数がほとんど全ての合金添加により増加することを報告している。また、(1-4) 式の b および Q' の値は、合金元素が析出物として存在する場合には両値とも合金元素の含有量が増加するとともに直線的に減少し、 α -鉄中に固溶している場合には、もし含有量が少なければ、 b 値は含有量の増加とともに $(\text{含有量})^{-1/2}$ に比例して減少し、 Q' 値は含有量の増加とともに直線的に減少することを報告している。

全反応鉄量と反応時間との関係が、parabolic から linear へ遷移する温度は、合金元素の添加により一般に低下する。しかしながら、C, Si, Mn, Al, Mo は或る量までは Fe-Zn 間反応を高めるが、それ以上の添加では逆に反応が低下し、この傾向はとくに Si, Al, および Mo で顕著である。以下に個々の元素について概説する。

(a) C

炭素は、その量とともに存在する形に依存して Fe-Zn 間反応に影響を及ぼす⁽³³⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁸⁰⁾⁽¹⁰⁰⁾⁽¹¹⁴⁾。炭素は鉄格子中へ入り込むか、グラファイトまたはセメンタイトとして存在する。セメンタイトは、マーカーに利用される⁽¹¹⁵⁾など亜鉛との反応性が低く、アームコ鉄を浸炭すると亜鉛との反応性が低下する⁽¹¹¹⁾。炭素が、グラファイトとして存在する場合あるいは焼戻しマルテンサイトの場合には Fe-Zn 間反応にほとんど影響を及ぼさないが、層状パーライトまたは球状セメンタイトとして存在する場合には Fe-Zn 間反応が高まる。しかも、層状パーライトの場合には、全反応鉄量と反応時間との関係が linear である温度域が純鉄の場合に比して広がる。lower parabolic range において、層状パーライトとして炭素が存在する場合には約 0.9% C まで Fe-Zn 間反応が炭素量の増加とともに高まる。Musatti らも熱処理が示していないので炭素の存在状態は不明であるが、炭素量の増加にともなって Fe-Zn 間反応は 0.3% までにはほとんど影響されないが、それ以上の含有量になると炭素により反応が高まることを報告している⁽¹⁾。

以上述べた Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の炭素の影響について、とくにセメンタイト自身が溶融亜鉛に対して反応しにくいにもかかわらず層状パーライトとして炭素が存在すると炭素が Fe-Zn 間反応を高めることについて、フェライトとセメンタイトの相境界が形成されるためとする考え方⁽¹¹⁶⁾、あるいはセメンタイト粒が合金層を分裂させるためとする考え方⁽¹¹¹⁾などが提案されているが、いまだ確たる原因は不明である。

(b) Si

鋼中の Si が Fe-Zn 間反応に影響を及ぼすことは 1940 年に Sandelin⁽¹¹⁷⁾ によって最初に報告された。溶融亜鉛めっきのめっき原板には主としてリムド鋼が用いられてきたが、製鋼法に連続鋳造法が採用されるにいたってキルド鋼が多く製造されるようになり、Si キルド鋼が溶融亜鉛めっき原板として用いられるようになってきた。ところが、Si キルド鋼を溶融亜鉛めっきすると通常形成されるめっき層より厚いめっき層が形成され、表面

外観は灰色で平滑でないなどのトラブルが生じた。これらの好ましくないめっきは、鋼中の Si に起因して生ずると考えられ、鋼中の Si が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響が再び注目され、研究されている⁽¹¹⁸⁾。Fig. 1-9 に、Fe-Zn 間反応の鋼中の Si 含有量による変化を示す⁽²⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾⁽¹¹⁷⁾。これらを要約すると以下のとおりである。鋼中の Si 含有量が 0.06 ~ 0.1 % 付近において Fe-Zn 間反応は高い反応性を示す。この高い反応性は、Sandelin⁽¹¹⁷⁾ が最初に報告したことから Sandelin effect と呼ばれている。最大の反応性を示す Si 含有量は、研究者により 0.06 % 付近と 0.1 % 付近に分れている。鋼中の Si 含有量が 0.2 ~ 0.3 % になると、Fe-Zn 間反応はゆるやかになり、0.3 % を超えると再び反応性が高まる。さらに鋼中の Si 含有量が増加すると、Pearce⁽²⁾ は約 0.45 % Si まで、Hershman⁽⁸²⁾ は約 1.0 % Si までは Fe-Zn 間の反応性が高まり、それ以上に Si 含有量が増大すると反応性が低下することを報告している。Horstmann⁽⁴²⁾⁽¹¹⁴⁾ も高 Si 含有量では Fe-Zn 間の反応性が低下することを報告しており、4.86 % Si の場合には全反応鉄量と反応時間との関係は parabolic で、linear な関係は現れないと報告している。

Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si の影響に対しては、いまだ確立された説明はなされていないが、Guttman ら⁽¹¹⁹⁾⁽¹²⁰⁾ は約 0.4 % の Si を含む Corten 鋼を用いた実験から柱状に形成された結晶の隙間を通して亜鉛が合金層中へ侵入し、zinc pocket と呼ばれる液体亜鉛の領域を形成し、この中へ Si が濃化されることにより Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si の影響を説明しようと試みている。また、Horstmann⁽⁴²⁾ や Sedzimir⁽¹²¹⁾ らは層の形成・成長に及ぼす鋼中の Si の効果で、Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si の影響を説明しようと試みている。

(c) Mn, P および S

鋼中の Mn は、3 % 以上の高濃度においては Fe-Zn 間反応に大きな影響を及ぼし、3 ~ 5 % では全反応鉄量と反応時間との間に linear な関係が出現しなくなるが、1 ~ 2 % まででは Fe-Zn 間反応に影響をほとんど及ぼさない⁽³³⁾。鋼中の P が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響については、相矛盾する結果が報告されているが、1.1 % までは合金層の成長を助長するが⁽³³⁾、0.263 % では (1-3) 式の数値定数を大きくするだけで、0.46 % では何らの実際的な影響を及ぼさない⁽¹¹⁴⁾。鋼中の S は、0.1 % までは Fe-Zn 間反応にほとんど影響を及ぼさない。

(d) その他の元素

その他の合金元素について、Horstmann^{(122)~(124)} は、Mo は先に述べたごとく或る含有量までは Fe-Zn 間の反応を高めるが、それ以上の含有量では低下させ、約 11 % の Cr および 5 % 以上の Ni は全反応鉄量と反応時間との関係が linear になる温度域を、純鉄の場合より広げてそれぞれ 738 K (465 °C) ~ 793 K (520 °C) および 713 K (440

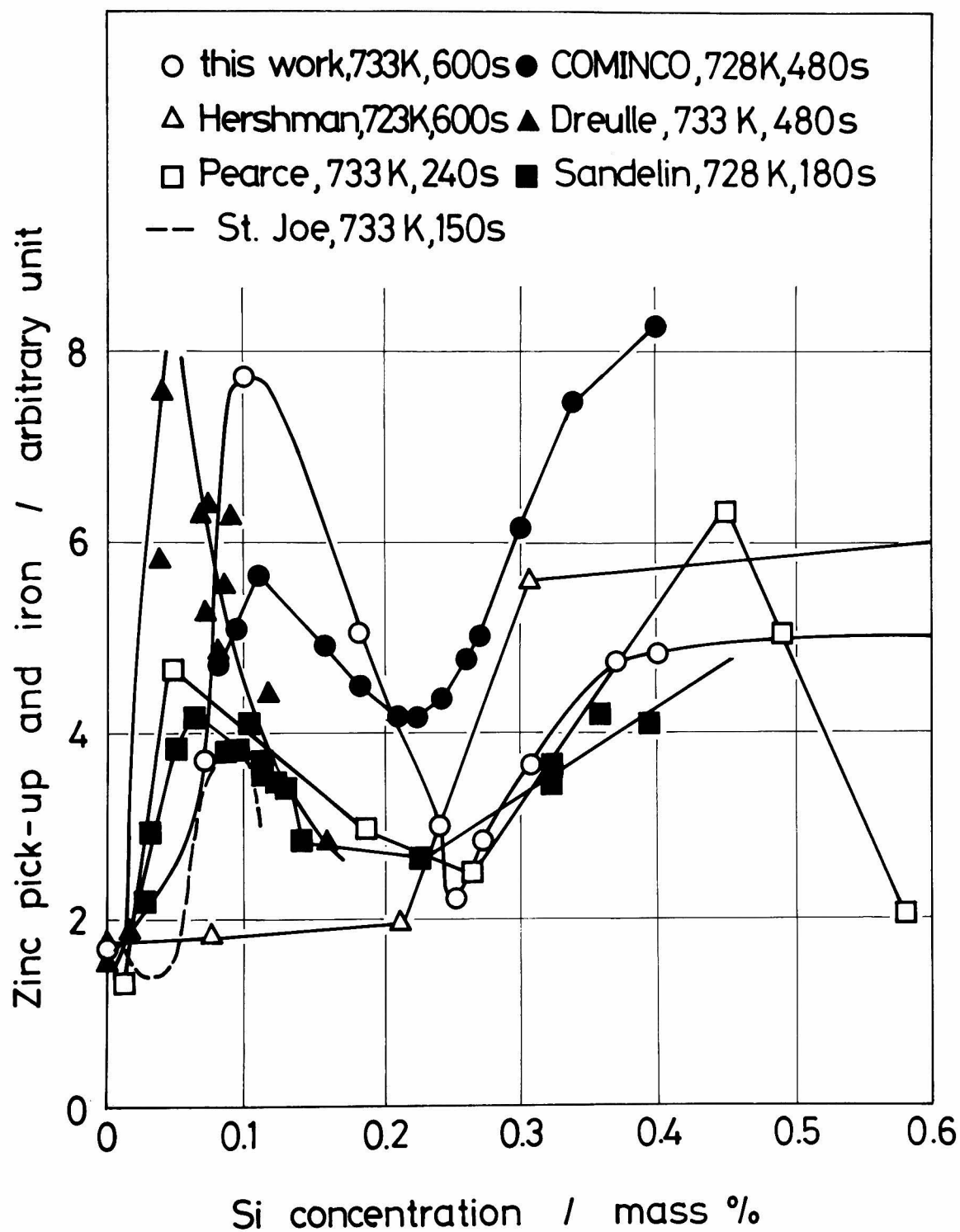


Fig. 1 — 9

Silicon concentration dependence of the zinc pick-up or iron reacted with zinc. ⁽²⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾⁽¹¹⁷⁾

℃) $\sim 823\text{ K}$ (550°C) とし, Si 含有鋼中の Ti, Nb および V は Fe-Zn 間反応に何ら影響を及ぼさないと報告している。純鉄, 約 11% Cr, 5% 以上の Ni の場合の linear range を Fig. 1-10 に示す。

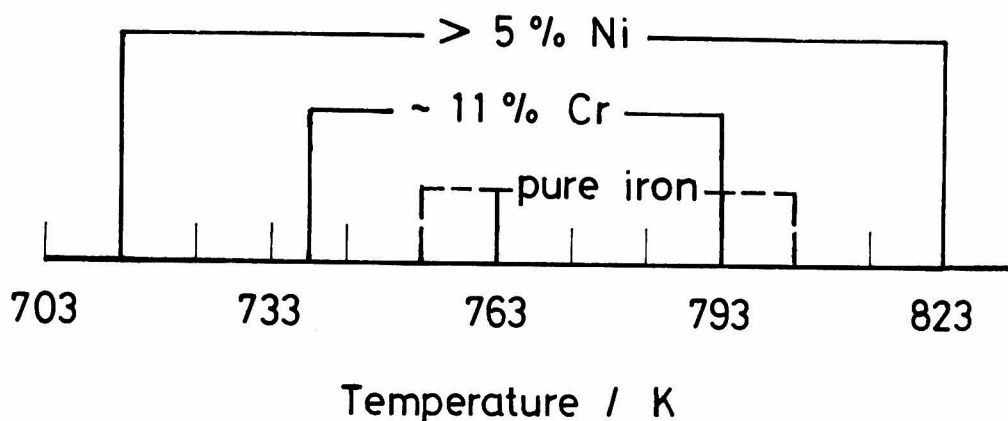


Fig. 1-10 Effect of ~ 11 mass % Cr and > 5 mass % Ni on the linear temperature range.

第3節 本研究の特徴と従来の研究との関連

Fe-Zn 間反応に関する多くの研究が実際の溶融亜鉛めっきを前提にしていることから, 研究された温度域は実際作業温度に近い 723 K (450°C) $\sim 733\text{ K}$ (460°C) 付近に集中している。Fe-Zn 系平衡状態図より, 浸漬温度域を変えることにより形成される合金層が変化すると考えられる。したがって, 鋼中の合金元素, 浴中への添加元素などの諸因子が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響は, 浸漬温度を変えることにより制御できる可能性がある。溶融亜鉛めっきの今後の発展を考えると, より広範囲な温度域における Fe-Zn 間反応についての知見の確立が望まれるが, 現時点では確立されたとはいいいがたい。本研究では, 亜鉛の融点直上の 713 K (440°C) から 873 K (600°C) までの広範囲な温度域, および $60\text{ s} \sim 6000\text{ s}$ の広い時間域における Fe-Zn 間反応についての基礎的知見を得る。

また, 最近耐食性への要求が高まり, 低合金高張力鋼など各種の鋼が溶融亜鉛めっきされるようになってきたが, 新しい鋼を溶融亜鉛めっきする場合に指針となるべき基礎的知見はまだ出されていない。本研究では, 鋼中に含まれることによってその鋼と溶融亜鉛との反応に大きな影響を及ぼすけい素と炭素に着目し, これら2つの元素の含有量を種々に変えた鋼を溶融亜鉛めっきし, 溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる場合に指針となる基礎的知見を得る。

以上の点に本研究の特徴がある。

ところで、鉄鋼を熔融亜鉛めっきする際に起る Fe-Zn 間反応は、合金層形成と鉄の熔融亜鉛中への溶解との 2 つの現象よりなる。合金層は単一層が形成されるのではなく、反応温度によりその種類は異なるが、数種の合金層が形成される。したがって、Fe-Zn 間反応を理解するためには、個々の合金層の形成状態・成長、全合金層厚さの成長、全反応鉄量、合金層中の鉄量、および亜鉛浴中へ溶出した鉄量のおおのについて検討するとともに、これらを総合的に評価しなければならない。しかるに、これまでの Fe-Zn 間反応に関する研究は、種々の角度から総合的に検討を加えるという観点からは満足いく研究は少ない。本研究は、合金層の形成状態・成長および各種の反応鉄量について情報を得、これらを個々について検討するとともに、総合的に検討して Fe-Zn 間反応を評価した。この点がこれまでの Fe-Zn 間反応に関する研究と大きく異なる点であり、本研究において得られた知見により、Fe-Zn 間反応のより深い理解がなされ、また、今後の熔融亜鉛めっきにおける問題点の解明あるいはめっき条件の選択において道標となるものである。

第 4 節 本研究の概要

本論文は、「鋼板の熔融亜鉛めっきに関する基礎的研究」と題し、7 章から成っている。

第 1 章は、「緒論」である。本章では本研究の目的を述べ、本研究に関連した従来の研究を 2.1 Fe-Zn 系平衡状態図に関する研究、2.2 Fe-Zn 間反応の速度論に関する研究、に分け、2.1 では Fe-Zn 系平衡状態図の変遷について展望し、2.2 では 2.2.1 反応の評価方法、2.2.2 反応温度の影響、2.2.3 反応時間の影響、2.2.4 亜鉛浴への添加物の影響、2.2.5 鋼中不純物および合金元素の影響、とに分けて Fe-Zn 間反応の速度論に関する従来の研究を展望するとともに、問題点の指摘を行った。さらに、Fe-Zn 間反応を評価するには統一手法を用いて、合金層の形成と熔融亜鉛中への鉄の溶解という 2 つの現象を合金層の形成状態・成長および反応鉄量の各方面から総合的に検討しなければならないことを提言し、本論文の特徴を述べるとともに、本論文の概要を述べた。

第 2 章は、「純鉄と純亜鉛との反応」と題し、本研究で用いる実験手法を詳述するとともに、Fe-Zn 間反応を理解する上で基礎となる純鉄と純亜鉛との反応について 713 K (440℃) から 873 K (600℃) までの反応温度域、60 s から 6000 s までの反応時間について研究し、基礎となる知見を得た。得られた結果を要約すると次のようになる。

純鉄上に形成される合金層は浸漬温度により異なり、763 K (490℃) 以下の浸漬温度においては鉄鋼の熔融亜鉛めっき時に形成される合金層と同様に素地から Γ 層、 δ_1 層、 ζ 層が形成され、773 K (500℃)～793 K (520℃) の浸漬温度では素地から Γ 層、 δ_1 層、($\delta_1 + \eta$) 層が形成され、($\delta_1 + \eta$) 層は 1800 s 以上の浸漬時間では亜鉛中へ剥離し、浸漬温度が 803 K (530

℃)および813K(540℃)においては1800 sまでは($\delta_1 + \eta$)層が形成されるが1800 s以上では消失し、833K(560℃)以上の浸漬温度では Γ 層と δ_1 層のみで($\delta_1 + \eta$)層は浸漬初期から形成されず、しかも δ_1 層は亜鉛中へ剥離することを明らかにした。773K(500℃)付近の浸漬温度はこれまではlinear rangeと呼ばれ、全反応鉄量が直線則にしたがって増加すると考えられており、研究者によっては Γ 層が形成されないことが原因と考えられていたが、この温度域においても Γ 層が形成されることを明らかにし、さらにこの温度域においてFe-Zn間反応が速いのは平衡状態図によれば803K(530℃)まで存在するはずの ζ 層が形成されずに δ_1 層中に亜鉛が侵入してできた見掛けの層($\delta_1 + \eta$)混合層が形成されることに起因することを明らかにし、さらにこの($\delta_1 + \eta$)層が形成されることにより1200 sまでの浸漬時間においては浸漬温度793K(520℃)に全合金層厚さの極大が存在し、延いては全反応鉄量が同温度に極大を示すことを述べた。また、803K(530℃)以上の浸漬温度はupper parabolic rangeと呼ばれていたが、純鉄と純亜鉛との反応における全反応鉄量は放物線則より速い時間則にしたがって増加し、全合金層厚さは δ_1 層が亜鉛中へ剥離するためにほぼ一定の厚さになることを示すなど、本章においては純鉄と純亜鉛との反応について合金層の形成状態・成長、各反応鉄量などの各観点から検討して、これまで報告されていないことを明らかにするなど基礎的な知見を得た。

第3章は「純鉄と鉄含有亜鉛との反応」と題し、第2章において純鉄と純亜鉛との反応の場合803K(530℃)以上の浸漬温度においては放物線則が成立しないことを明らかにしたが、この原因が亜鉛浴中の鉄であることを予測し、実験的にこの予測が正しいことを証明するとともに溶融亜鉛めっきが行われている温度733K(460℃)、純鉄と純亜鉛との反応で全反応鉄量が1200 sまでの浸漬および長時間浸漬においてピークを示す773K(500℃)と793K(520℃)、および鉄飽和浴と純亜鉛浴とで全反応鉄量の差が大きい873K(600℃)について種々の鉄含有亜鉛浴を用いて亜鉛浴中の鉄濃度がFe-Zn間反応に及ぼす影響を明らかにした。

さらに、合金層剥離モデルを提案して、873K(600℃)浸漬におけるFe-Zn間反応の速度論に及ぼす亜鉛浴中の鉄量の影響を説明できるモデルを提唱し、このモデルが実験結果を良く説明できることを述べた。内容を要約すると次のとおりである。

浸漬温度733K(460℃)において、鉄は亜鉛と反応して合金層を形成するとともに合金層表面に形成される ζ 層から亜鉛浴が鉄飽和になるまで飽和鉄濃度と浴中の鉄濃度の差に比例した速度で溶融亜鉛中へ溶解するので、亜鉛浴が鉄を含まない場合には鉄の溶解が速く進行して ζ 層の亜鉛側界面が平滑になるのに対して、亜鉛浴が鉄を含む場合には鉄の溶解量および溶解速度は低くなり、 ζ 層は柱状に亜鉛中へ成長するが、全般的にFe-Zn間反応に及ぼす浴中の鉄濃度の影響は顕著でない。浸漬温度773K(500℃)および793K(520℃)においても亜

鉛浴が鉄を含む場合には合金層厚さが厚くなり合金層中の鉄量が多くなり、また合金層剥離の開始時間が遅くなり、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量が少なくなるなど亜鉛浴中の鉄濃度は Fe-Zn 間反応に影響を及ぼす。浸漬温度 873 K (600℃) においては、Fe-Zn 間反応に及ぼす亜鉛浴中の鉄濃度の影響が顕著であり、亜鉛浴が鉄を含まない場合には合金層厚さおよび合金層中の鉄量はほぼ一定であり、全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は浸漬時間にほぼ比例して増加するが、亜鉛浴が鉄を含むにつれて合金層の成長が起り、合金層中の鉄量が増加し、逆に全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は少なくなり鉄飽和浴を用いた場合には放物線則にしたがって増加する。この 873 K (600℃) 浸漬における浴中の鉄濃度が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響は、合金層が放物線則にしたがって成長するとともに表面においてある厚さ分の合金層がある時間関係を保ちながら亜鉛浴中へ剥離すると仮定し、この合金層の剥離に対して亜鉛浴中の鉄濃度が影響を及ぼすと仮定して得られた合金層剥離モデルにより説明できることを明らかにした。

第4章は「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のCの影響」と題し、実用炭素鋼 S10C, S15CK, S35C および SK5 の焼鈍試料を用いて鋼中に存在する炭素が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響を研究するとともに、浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応を研究することによりセメンタイトが Fe-Zn 間反応に及ぼす影響を明らかにした。

まず、焼鈍した S10C, S15CK, S35C, および SK5 試料と熔融亜鉛との反応について研究し、713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) の浸漬温度では ζ 層が、773 K (500℃) ~ 813 K (540℃) の浸漬温度では ($\delta_1 + \eta$) 層が、833 K (560℃) ~ 873 K (600℃) の浸漬温度では δ_1 層が主たる合金層として形成されるとともに合金層中には Fe_3ZnC 粒子が形成されることを明らかにし、713 K (440℃) 付近の浸漬温度で形成される ζ 層が細い結晶よりなり厳密には ζ と η との混合層であり、($\delta_1 + \eta$) 層とともにその成長が放物線則より速いことを示した。さらに、合金層厚さ・各反応鉄量が種々の浸漬温度依存性・浸漬時間依存性を示すことを明らかにし、753 K (480℃) 付近においては炭素鋼の種類により Fe-Zn 間の反応性が大きく変わらないことから、炭素量が少し高い炭素鋼を熔融亜鉛めっきする場合には現行の熔融亜鉛めっき温度より 20 K (20℃) ほど高い 753 K (480℃) 付近で行う方が望ましいことを明らかにした。

つぎに、大きく凝集したセメンタイトとその周囲のフェライトおよびパーライトよりなる浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応を 733 K (460℃) および 773 K (500℃) の 600 s 浸漬について研究し、セメンタイトが Fe-Zn 間反応に及ぼす影響を明らかにした。鋼中に存在するセメンタイトは合金層/鋼素地界面まで存在して合金層中に突起として残存し、突起先端で亜鉛と反応するとともに合金層が成長するにつれて切断され Fe_3ZnC 粒子として合金層中に入る。浸漬温度 733 K (460℃) および 773 K (500℃) の両浸漬温度においてフ

フェライト／セメンタイト界面において Fe-Zn 間反応が激しく，パーライト組織において Fe-Zn 間反応が激しいのはこのフェライト／セメンタイト界面が形成されることが一因であることを明らかにした。このセメンタイトの効果は 733 K (460℃) では小さく，フェライト部とパーライト部で Fe-Zn 間反応はほとんど変わらないが，773 K (500℃) においては両組織部で形成される合金層の組織が変化し，Fe-Zn 間反応が変化することを示した。また，実用炭素鋼において形成された合金層を塩酸で溶解すると FeSi が残渣として得られることを明らかにした。

第5章は「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si の影響」と題し，連続鋳造法が製鋼法として採用されてから溶融亜鉛めっきのめっき原板がリムド鋼からキルド鋼へと変ったことにより生じた異常めっきの原因と考えられている鋼中の Si に着目し，この Si が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響を Fe-Si 2 元合金を用いて明らかにした。さらに，反応性が高いことを明らかにした Fe-0.1mass%Si 合金および Fe-0.97mass%Si 合金を用いて広範囲な温度域・時間域における溶融亜鉛との反応を明らかにし，Fe-Zn 間反応に及ぼす Si の効果を説明する機構やこの Si の効果を回避する方策の有効性を検討できる基礎的知見を提供した。内容を概説すると次のとおりである。

浸漬時間 600 s，Si 濃度 0～2.84mass%，浸漬温度 713 K (440℃)～873 K (600℃) の範囲において形成される合金層は素地側より Γ 層， δ_1 層の順であり， δ_1 層上に形成される合金層は Si 濃度と浸漬温度により ζ 層が形成される場合， $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される場合， ζ 層および $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される場合，およびいずれの層も形成されない場合があることを示し，全ての条件で形成される δ_1 層は条件により僅かに厚い場合もあるが一般に Si 濃度依存性・浸漬温度依存性は大きくなく，これに対して ζ 層および $(\delta_1 + \eta)$ 層は大きな Si 濃度依存性・浸漬温度依存性を有し， ζ 層は 0.1mass%Si，713 K (440℃)～733 K (460℃) に， $(\delta_1 + \eta)$ 層は 1.0～1.15mass%Si，773 K (500℃)～793 K (520℃) において厚く形成され，しかもその成長速度が速いことを明らかにした。さらに，Fe-Zn 間反応は ζ 層の急成長に起因した 0.1mass%Si，713 K (440℃)～733 K (460℃) 付近を中心とした狭い Si 濃度・浸漬温度域において，および $(\delta_1 + \eta)$ 層の急成長と 753 K (480℃) における ζ 層の成長とに起因した 1.0～1.15mass%Si，773 K (500℃)～793 K (520℃) 付近を極大とした広い Si 濃度・浸漬温度域において激しくなることを明らかにした。また，得られた結果を整理して，これまでに提案された Si の効果を説明する機構との関連を述べるとともに，Si の効果の回避策として 813 K (540℃) 付近の高浸漬温度使用の有効性について言及した。

第6章は「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si および C の相乗効果」と題し，第4章および第5章においてとり上げた炭素およびけい素が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響をより詳しく研究するとともに，両元素が鋼中に同時に存在する場合の Fe-Zn 間反応を種々の組合せの炭素量・けい素量を含む Fe-C-Si 3 元合金と溶融亜鉛との反応を研究することにより明らかにし，併せて溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる際に指針となる基礎的知見を提供した。

まず、鋼中に含まれる炭素により合金層中に Fe_3ZnC 粒子が形成され、この粒子は炭素量の増加とともに多くなり共析組成では合金層全面に形成されるが、 Γ 層、 δ_1 層、 ζ 層の順に形成される合金層の形成状態あるいは反応鉄量は変化しないことを明らかにし、過共析組成では旧オーステナイト粒界に析出するセメンタイトが合金層中に突起として残り、合金層組織が変化し全反応鉄量が僅かに大きくなることを明らかにした。次いで、鋼中のけい素の影響を 0~0.4mass% について詳しく研究し、0.07~0.18mass%Si においては厚い ζ 層が形成されるため Fe-Zn 間の反応性が高いが、0.2~0.3mass%Siの間では低くなり、0.3mass%Si 以上においては ($\delta_1 + \eta$) 層が形成され、再び Fe-Zn 間の反応性が高くなることを明らかにした。さらに、鋼中に炭素とけい素が共存する場合には Fe-Zn 間反応に相乗効果を及ぼし、炭素は 0.1mass%Si 付近における高い反応性および ($\delta_1 + \eta$) 層の形成については抑制するが、一般に Si の効果を助長し、けい素は Fe-Zn 間反応に炭素濃度依存性を誘起することを明らかにした。また、新しい鋼を溶融亜鉛めっきする際に指針として用いることのできる全合金層厚さおよび全反応鉄量等についての知見を図示するとともに、炭素およびけい素を含む鋼を溶融亜鉛めっきして通常形成されるめっき組織を得ることができるけい素濃度範囲を指摘した。

第 7 章は「総括」であり、第 2 章から第 6 章において得られた結果を要約するとともに、得られた結果から 813 K (540°C) 付近における高温での溶融亜鉛めっきを提言し、本論文の結論とした。

本章の参考文献

- (1) 勝山隆善：“溶融亜鉛めっき”，理工図書，(1968)。
- (2) 例えば D. C. Pearce: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”，International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 32.
- (3) 田村今男，泉 久司，伊佐重輝：“鉄鋼材料学”，朝倉書店，(1981)，8.
- (4) E. J. Daniels: J. Inst. Met., **51** (1931), 1113.
- (5) U. Raydt and G. Tammann: Z. Anorg. Chem., **83** (1913), 257.
- (6) A. Vegesack: Z. Anorg. Chem., **52** (1907), 37.
- (7) W. N. Peirce: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **58** (1923), 767.
- (8) J. Schramm: Z. Metallkde., **29** (1937), 222.
- (9) J. Schramm: Z. Metallkde., **30** (1938), 131.
- (10) 阿部秀夫：“金属組織学序論”，コロナ社，(1977)，155.
- (11) W. D. Jones: JISI, **130** (1934), 429.
- (12) V. N. Svechnikov: Metallurg., **10** (1935), 3.
- (13) V. N. Svechnikov and V. N. Gridnev: Metallurg., **12** (1937), 35.
- (14) H. H. Stadelmaier and W. K. Hardy: Metall., **14** (1960), 778.
- (15) H. H. Stadelmaier and R. K. Bridgers: Metall., **15** (1961), 761.
- (16) D. Horstmann and F. K. Peters: Arch. Eisenhüttenw., **40** (1969), 621.
- (17) S. Budurov, P. Kovatchev, N. Stojčev and Z. Kamenova: Z. Metallkde., **63** (1972), 348.
- (18) G. R. Speich, L. Zwell and H. A. Wriedt: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 939.
- (19) H. Bablik and F. Götzl: Metallwirtsch., **19** (1940), 1141.
- (20) J. Schramm: Z. Metallkde., **30** (1938), 327.
- (21) D. Horstmann: Stahl und Eisen, **80** (1960), 1531.
- (22) D. Horstmann: Forschungsber, Landes Nordrhein-Westfalen, No. 1347, (1964).
- (23) 小池通義：“金属表面技術便覧”，金属表面技術協会編，日刊工業新聞社，(1970)，561.
- (24) 古賀秀人，内山休男，安芸隆房：日本金属学会誌，**42** (1978)，136.
- (25) 大西正己，若松良徳，福本弘一，相良 学：日本金属学会誌，**36** (1972)，150.
- (26) C. Allen and J. Mackowiak: Corr. Sci., **3** (1963), 87.
- (27) A. A. Hershman: “Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.”, Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (28) M. A. Ghoniem and K. Löhberg: Metall., **26** (1972), 1026.
- (29) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Z. Metallkde., **68** (1977), 359.
- (30) 古賀秀人，内山休男，安芸隆房，深堀博史：長崎大学工学部研究報告，**7** (1976)，79.

- (31) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: *Z. Metallkde.*, **65** (1974), 656.
- (32) A. Ferrier: *Mem. Sci. Rev. Metall*, **76** (1979), 777.
- (33) J. Mackowiak and N. R. Short: *International Metals Reviews*, **24** (1979), 1.
- (34) W. N. Brown: PhD thesis, University of London, (1977).
- (35) J. Mackowiak and N. R. Short: *Met. Sci.*, **11** (1977), 517.
- (36) P. J. Gellings, G. Gierman, D. Koster and J. Kuit: *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 70.
- (37) P. J. Gellings, E. W. de Bree and G. Gierman: *Z. Metallkde.*, **70** (1979), 312.
- (38) P. J. Gellings, E. W. de Bree and G. Gierman: *Z. Metallkde.*, **70** (1979), 315.
- (39) P. J. Gellings, D. Koster, J. Kuit and T. Fransen: *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 150.
- (40) 日本規格協会編: “JIS ハンドブック 鉄鋼”, (1977), 242.
- (41) 例えば, E. Varady: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 21.
- (42) 例えば, D. Horstmann: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 86.
- (43) M. Pierre: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 168.
- (44) P. Dreulle: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 127.
- (45) J. M. Sistiaga and A. J. Vazquez: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 282.
- (46) 笹原茂樹, 荒木和男, 森 滋勝, 森山 昭: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1121.
- (47) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **64** (1978), 117.
- (48) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42** (1978), 730., **44** (1980), 1012.
- (49) 内山休男, 古賀秀人: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1018.
- (50) 古賀秀人, 内山休男, 井口公明, 高下 修: 日本金属学会誌, **45** (1981), 29.
- (51) 内山休男, 古賀秀人, 井口公明: 日本金属学会誌, **45** (1981), 697.
- (52) 内山休男, 古賀秀人, 田村今男: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1030.
- (53) 古賀秀人, 内山休男, 土田耕助: 鉄と鋼, **68** (1982), 113.
- (54) 蓑輪 普, 小坂岑雄: 鉄と鋼, **50** (1964), 1242.
- (55) 山根寿己: 鉄と鋼, **48** (1962), 967.
- (56) R. I. Amistdi, R. C. Konecny and C. S. Young: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York,

- (1975), 150.
- (57) 西村秀雄, 寺前 章: 水曜会誌, 11 (1949), 494.
- (58) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), 131.
- (59) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), 1160.
- (60) H. Bablik: "Galvanizing hot dip", E. and F. N. Spon. Ltd., (1950).
- (61) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co., New York, (1965), 433.
- (62) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), 724.
- (63) N. R. Short and J. Mackowiak: Met. Sci., 9 (1975), 496.
- (64) C. Allen: PhD thesis, University of London, (1963).
- (65) R. Drewitt: Anticorros. Methods Mater., 16 (1969), 11.
- (66) D. Horstmann and F. K. Peters: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 75.
- (67) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲, 相良 学: 日本金属学会誌, 36 (1972), 1196.
- (68) 鈴木秀郎, 益田雄策, 西田恵三: 日本金属学会講演概要, 昭和46年春期大会, (1971), 61.
- (69) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, 42 (1978), 730.
- (70) E. W. de Bree, P. G. M. Iping and P. J. Gellings: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 11.1.
- (71) G. J. Harvey: J. Aust. Inst. Metals, 7 (1962), 17.
- (72) D. Horstmann: Stahl und Eisen, 73 (1953), 659.
- (73) A. J. Vázquez and T. de La Rosa: Rev. Metal. CENIM, 12 (1976), 249.
- (74) H. Grubitsch: Stahl und Eisen, 51 (1931), 1113.
- (75) H. Grubitsch and F. Brückner: Stahl und Eisen, 57 (1937), 819.
- (76) E. Scheil and H. Wurst: Z. Metallkde., 29 (1937), 224.
- (77) H. Bablik and F. Götzl: Korrosion und Metallschutz., 14 (1938), 350.
- (78) E. Gebhardt and I. Schmidt: Z. Metallkde., 39 (1948), 321.
- (79) D. Horstmann: "Proc. of 4th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1957), 29.
- (80) 阿部恵一: 金属表面技術, 14 (1963), 149.
- (81) W. N. Brown and J. Mackowiak: Corr. Sci., 5 (1965), 779.
- (82) A. A. Hershman: "Proc. of 8th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- (83) A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein: Met. Trans., 2 (1971), 2903.

- (84) 三吉康彦, 門 智, 乙黒靖男, 三井田陞: 防食技術, **24** (1975), 169.
- (85) V. Lampe, H. Roos and M. Svensson: Werkstoffe und Korrosion, **28** (1977), 226.
- (86) 阿部芳彦, 加藤金二: 北海道立工業試験場報告, No. 268 (1977), 15.
- (87) D. Bohm and D. Hartig: Schiffbauforschung, **17** (1978), 44.
- (88) D. H. Rowland: Trans. ASM, **40** (1948), 983.
- (89) D. J. Blickwede: J. of Metals, **5** (1953), 807.
- (90) H. Bablik, F. Götzl and E. Nell: Metall., **11** (1957), 649.
- (91) K. Slivkov, S. Popov and I. Sedloev: Mashinostroenie, **12** (1963), 23.
- (92) F. Stricker and D. Horstmann: Stahl und Eisen, **83** (1963), 1640.
- (93) O. Caloni, A. Ferrari and F. Gatto: Stahl und Eisen, **85** (1965), 1269.
- (94) F. Sjoukes: Met. Finish. J., **17** (1971), 238.
- (95) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans. Japan Inst. Met., **15** (1974), 331.
- (96) D. J. Blickwede: "Proc. Galvanizers' Comu.", **34** (1956), 40.
- (97) 大西正己, 若松良徳: 日本金属学会誌, **37** (1973), 1279.
- (98) 鈴木秀郎, 岡野陽逸: 苫小牧工業高等専門学校紀要, No. 11 (1975), 61.
- (99) P. J. Gellings: Corr. Sci., **14** (1974), 507.
- (100) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1974), 705.
- (101) 野路功二, 小田照己: 金属表面技術, **19** (1968), 45.
- (102) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **27** (1956), 297.
- (103) 山根寿己: 金属表面技術, **12** (1961), 418.
- (104) W. Rädiker and W. Friehe: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 167.
- (105) N. D. Neemuchwala and A. A. Hershman: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 179.
- (106) J. J. Sebisty and R. H. Palmer: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 209.
- (107) J. J. Sebisty and R. H. Palmer: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 235.
- (108) M. Urědničėk and J. S. Kirkaldy: Z. Metallkde., **64** (1973), 419.
- (109) M. Urědničėk and J. S. Kirkaldy: Z. Metallkde., **64** (1973), 899.
- (110) 阿部芳彦, 加藤金二: 北海道立工業試験場報告, No. 274 (1978), 1.
- (111) G. D. S. Price and J. A. Charles: JISI, **211** (1973), 871.
- (112) L. M. Vaught and G. R. Schrieber: Met. Protect, **3** (1964), 48.

- (113) W. Rädiker and W. Friehe: Bänder Belch Rohre, **8** (1967), 18.
- (114) D. Horstmann: "Proc. of 6th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1962), 319.
- (115) H. Bablik: "Proc. of 5th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1959), 231.
- (116) H. Bablik, F. Götzl and P. Kukaczka: Sheet Metal Ind., **29** (1952), 173.
- (117) R. W. Sandelin: Wire and Wire Products, **15** (1940), 655 and 721.
- (118) 例えば, "Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", (1975). "Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976).
- (119) H. Guttman and P. Niessen: Canadian Metall. Quarterly, **11** (1972), 609.
- (120) L. P. Devillers, H. Guttman and P. Niessen: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 48.
- (121) J. Sedzimir and H. Szymanke: Neue Hütte, **14** (1969), 176.
- (122) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **29** (1958), 463.
- (123) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), 405.
- (124) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **46** (1975), 137.

第 2 章 純鉄と純亜鉛との反応

第2章 純鉄と純亜鉛との反応

第1節 本章の目的

Fe-Zn間反応は、鉄鋼の溶融亜鉛めっきにおける基本反応である。すなわち、鉄を純亜鉛に浸漬すると鉄と亜鉛とが反応して鉄素地上に数種のFe-Zn金属間化合物の層よりなる合金層が形成されるとともに、鉄が溶融亜鉛中へ溶け出す。このFe-Zn間反応を評価する方法には種々あるが、鉄損失 (iron mass loss) で全反応鉄量を測定する方法もその一つである。この全反応鉄量は一般に浸漬時間に対して、753 K (480℃) ~ 763 K (490℃) 以下および793 K (520℃) ~ 803 K (530℃) 以上では放物線則にしたがって増加し、中間の温度域では直線則にしたがって増加することが見い出されており、このことより各々の温度域は低温度側から、lower parabolic range, linear range, upper parabolic rangeと呼ばれている⁽¹⁾。Hershman⁽²⁾⁽³⁾ は、linear rangeにおいて全反応鉄量と浸漬時間との間に直線則が成立するのは、ある浸漬時間以降であり、浸漬初期からではないことを報告している。また、upper parabolic rangeにおいては、亜鉛浴中の鉄量の差により全反応鉄量は大きく変化する⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。さらに、Table 1-2⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁻⁽¹⁷⁾ に示すごとく、形成される合金層の成長に対しても種々の時間則が報告されている。このようにFe-Zn間反応について数多くの研究がなされてきたにもかかわらず、いまだ統一した見解に達していない点も多い。しかも、全反応鉄量と浸漬時間との関係が温度域によりparabolicになったり、あるいはlinearになる点についてはいくつかの説明が試みられているものの、確たる説明はいまだなされていない⁽¹⁾⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。

Fe-Zn間反応を理解するためには、個々の合金層の形成状態・成長、全合金層厚さの成長、全反応鉄量、合金層中の鉄量、および溶融亜鉛中へ溶出した鉄量のおおのについて検討するとともに、それらを総合的に評価しなければならない⁽²¹⁾。しかるに、Fe-Zn間反応に、このような総合的検討を加えた報告は少ない。また、研究温度域は、溶融亜鉛めっきの実作業温度に近い723 K (450℃) ~ 733 K (460℃) についてが多く、これに反して、高温度域とくにupper parabolic rangeについての報告は少ない。しかも、Fe-Zn間反応には温度、時間の他に亜鉛浴中への添加物や、鋼中の不純物・合金元素なども影響を及ぼすが、これらの影響を解明するためには純鉄と純亜鉛との反応に関する情報が必要であるが、同一手法による広範な温度域にわたる研究は不足しているように思われる。

本章では、以上のべたことを前提とし、とくにlinear range, upper parabolic rangeと云われる温度域に着目して、純鉄と純亜鉛との反応を713 K (440℃) ~ 873 K (600℃)、60 s ~ 6000 sの浸漬温度・浸漬時間について研究し、合金層の形成状態・成長および反応鉄量を総合的に検討して、Fe-Zn間反応の解明に役立つ基礎的知見を確立する。

第2節 実験方法

第1章ならびに本章の目的において述べたごとく、Fe-Zn間反応を評価し、この反応に及ぼす種々の因子の影響を解明するためには、同一手法で行った実験により得られた比較できるデータが必要である。そこで、本論文の第2章～第6章において、試料の作製方法などは異なるものの、試料表面清浄法、めっき方法、測定方法などは同じ方法を用いた。これらの方法を以下に示す。

2.1 供試料

Table 2—1 に示す組成の電解鉄を高周波真空溶解炉で溶解し、 $\phi 30\text{ mm}$ の金型に鋳込んだ。この丸棒から機械加工により一端に亜鉛浴へ浸漬する際に支持棒を通す $\phi 4\text{ mm}$ の小孔をあけた $\phi 25.3\text{ mm}$ 、厚さ 2 mm の円板を切り出し、表面をエメリー紙およびダイヤモンド・ペストを用いたバフにて研磨して鏡面に仕上げ、 10^{-5} torr より高真空中で 1223 K に1時間保持したのち炉冷した。熱処理後の試料表面には薄い酸化膜が存在するので再度バフ研磨することによりこの酸化膜を除き、トリクレン中に浸漬することにより脱脂して浸漬に供した。溶融亜鉛めっき実操業で

Table 2—1 Chemical composition of electrolytic iron (mass %).

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu
mass %	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004

は酸洗い→脱脂→フラックス処理の順に前処理が行われる。酸洗いは、被めっき物表面に酸化物が存在すると溶融亜鉛とのぬれ性が悪くなり、不めっきの原因となるため、被めっき物の表面酸化物を除去するために行われる。本研究においては、エメリー紙およびバフ研磨により試料表面の酸化膜を除去しているので酸洗いは行わなかった。フラックス処理は、被めっき物と溶融亜鉛とのぬれ性を良くするために、 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ を溶かした溶液中へ被めっき物を浸漬して行う。本研究では後述するように、鉛浴へ試料を浸漬し予熱する方法を採用していることから、フラックス処理は行わなかった。溶融亜鉛めっき実操業においても、連続溶融亜鉛めっき法の一つであるSendzimer法などではめっきライン内を通過する間に鋼板表面は清浄にされ、そのままの状態で亜鉛浴中へ導かれるため、フラックス処理は行われていない²²⁾。

鉛浴および亜鉛浴には、JIS特種鉛（99.99%以上）および最純亜鉛地金（99.995%以上）を用いた。

2.2 反 応 条 件

試料の熔融亜鉛めっきに用いためっき炉をFig. 2—1に示す。炉は、鉛浴と亜鉛浴とを備えた電気抵抗加熱炉で、鉛浴は黒鉛ルツボ中に純鉛約 1 kg, 亜鉛浴は黒鉛ルツボ中に純亜鉛約 0.65 kgを入れて用意した。鉛浴および亜鉛浴表面に形成される酸化膜は、試料浸漬時に試料表面に付着し、めっきの原因となるので、実験に先だち試料および浴の酸化を押えるために炉内をアル

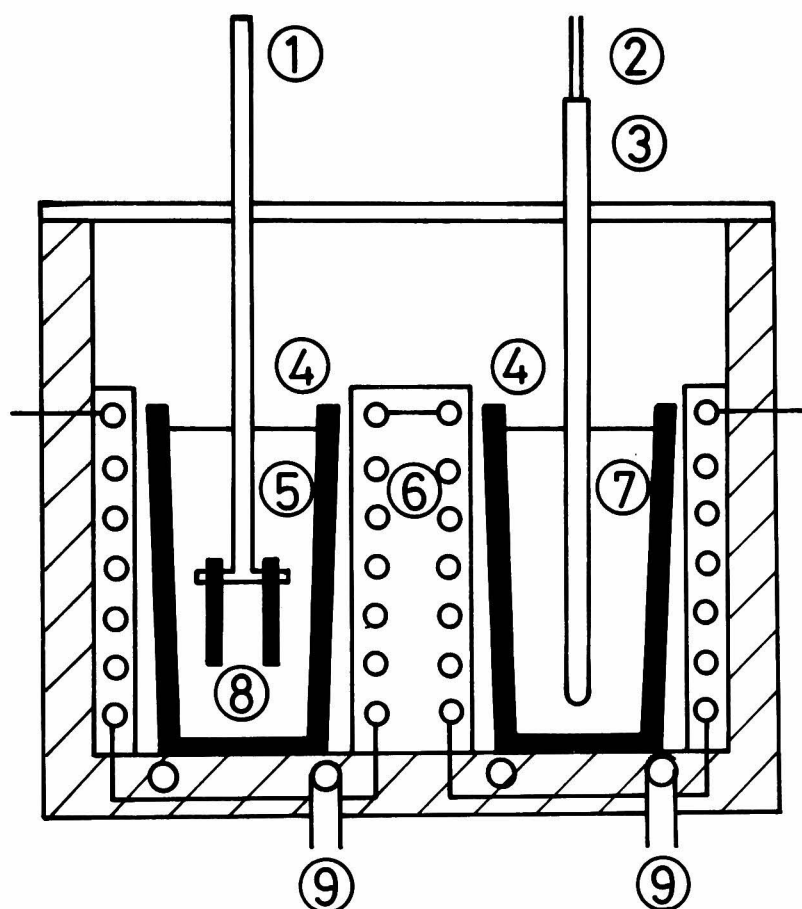


Fig. 2—1 Experimental apparatus.

- ① suspension rod (silica)
- ② CA thermocouple
- ③ silica tube
- ④ graphite crucible
- ⑤ Pb bath
- ⑥ heater
- ⑦ Zn bath
- ⑧ test pieces
- ⑨ Ar gas inlet

ゴン雰囲気とした。炉内をアルゴン雰囲気としても鉛浴および亜鉛浴表面には薄い酸化膜が形成されるので、これらの薄い酸化膜は試料浸漬時に掻き除き、清浄な液面を露出させて試料を浸漬した。試料は2枚1組として石英製の支持棒につるし、まず鉛浴に浸漬して目的温度まで予熱したのち、直ちに所定温度 $\pm 1\text{ K}$ (1°C)以内に保持された純亜鉛浴に浸漬し、2～3度上下にゆり動かしたのち静置し、所定時間浸漬してめっきした。浸漬の終了した試料は浴より引き上げ、直ちに水中にて急冷し、以後の実験に供した。試料を予熱なしで亜鉛浴へ浸漬すると約10 K (10°C)浴温度が低下するため、試料が目的温度に到達するまでに数分を要する。試料が浴温度に加熱される間にすでに反応が開始すると考えられるので、試料の予熱を行った。この予熱操作により亜鉛浴の温度低下は認められなくなった。予熱用として鉛浴を用いたのは、鉛と鉄は平衡状態図から判断すると化合物を形成しないこと、および熔融亜鉛めっきの実操業においても亜鉛浴の底に入れられていることなどの理由による。この鉛は浸漬温度において試料と反応しないが、鉛浴から亜鉛浴への試料の移動に際して試料表面に付着して亜鉛浴へ入る可能性がある。また、鉛浴から亜鉛浴への移動は速やかに行ったが、この移動の間に試料表面に薄い酸化膜が形成される可能性がある。しかし、本研究で採用した最短の浸漬時間においてさえFe-Zn間反応が試料全表面にわたって起っていることから、試料表面に付着した鉛および鉛浴から亜鉛浴への移動の際に形成される試料表面酸化膜は実験結果に影響を及ぼしていない。

浸漬温度は、亜鉛の融点692.5 K (419.5°C)以上の713 K (440°C)から20 K (20°C)間隔に873 K (600°C)までの9水準に、linear rangeと呼ばれている温度域を詳しく研究するための763 K (490°C)、783 K (510°C)、803 K (530°C)を加えた12水準とし、浸漬時間は60 s～6000 sの範囲で7水準を採択した。

亜鉛浴は、浴の汚染が実験結果に影響を及ぼすことを排除するために、各浸漬実験ごとに新しい浴を用いた。亜鉛浴中の鉄による汚染は、最大で飽和鉄濃度の約20%までであった。

2.3 合金層の同定および合金層厚さの測定方法

2.2に示した方法でめっき処理された2枚1組の試料中の1枚を鉄表面に垂直に中心部を切断し、ポリエステル樹脂に埋め込み切断面をSiCペーパーおよびダイヤモンド・ペーストを用いたバフにて研磨して鏡面とし、5%硝酸アルコール溶液で腐食したのち光学顕微鏡で形成された合金層組織を観察するとともに、測微接眼レンズを用いて両表面数ヶ所につき合金層の厚さを測定し、平均して合金層厚さを決定した。合金層が一定幅に形成されていない場合には、正確を期するため合金層の面積を測定し、これを一様な厚さの層が形成されたとして層厚さに換算した。

合金層の決定は、(i) これまでに報告された合金層組織と比較する^{(1)～(6)(10)(14)(17)(19)(23)}、(ii) 明石製作所製のマイクロビッカース硬度計を用いて荷重25 gにて各層の硬度を測定してTable 1—1^{(10)(17)(23)～(28)}の硬度値と比較することにより行ったが、これらの方法では決定できない合金層につ

いては (iii) 同じ操作・浸漬条件によりめっき処理された他の一枚の試料について X 線解析することにより行った。X 線解析による合金層組織の決定は、試料の端部を切断し、切断面で合金層組織を確認しながら表面より数 μm ～数 $10 \mu m$ を削り落しながらその都度 Table 2—2 に示す回折条件を用いて試料表面より X 線回折図を得、これを解析して ASTM カード、およびこれまでに報告されている結果^{(28)～(31)}と比較することにより行った。以下に X 線解析による合金層同定の例を示す。

Table 2—2 X-ray diffraction conditions for the identification of the alloy layer.

X-ray	Cu K_{α} , $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$
Filter	Ni
Tube voltage	30 kV
Tube current	15 mA
High voltage	1150 V
Slit	$1^{\circ} - 0.15 \text{ mm} - 1^{\circ}$
Scan speed	$1/2^{\circ} \text{ min}^{-1}$
Chart speed	$20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
Scan angle	$20^{\circ} - 80^{\circ}$
Full scale	800—2000 cps

(a) ζ 層の同定例

ζ 層の生成状態は純鉄の場合には層状に形成されるが、炭素鋼あるいは Fe—Si 合金の場合には Photo. 2—1 に一例を示すように複雑な生成状態である。そこで、これらの合金層の決定は X 線解析により行った。Photo. 2—1 に示した S15 CK, SK5, および Fe—0.10 mass % Si 合金上に形成された合金層の A—A', B—B', および C—C' 面についての X 線回折結果と 733 K (460°C) で純鉄上に形成された ζ 層および純亜鉛についての X 線回折結果を Table 2—3 に示す。Table 2—3 より, S15 CK, SK5, および Fe—0.10 mass % Si 合金上に形成された合金層の測定面は ζ と亜鉛とが存在するが、これまで ($\zeta + \eta$) 層という名は用いられていないので ζ 層と名付けた。

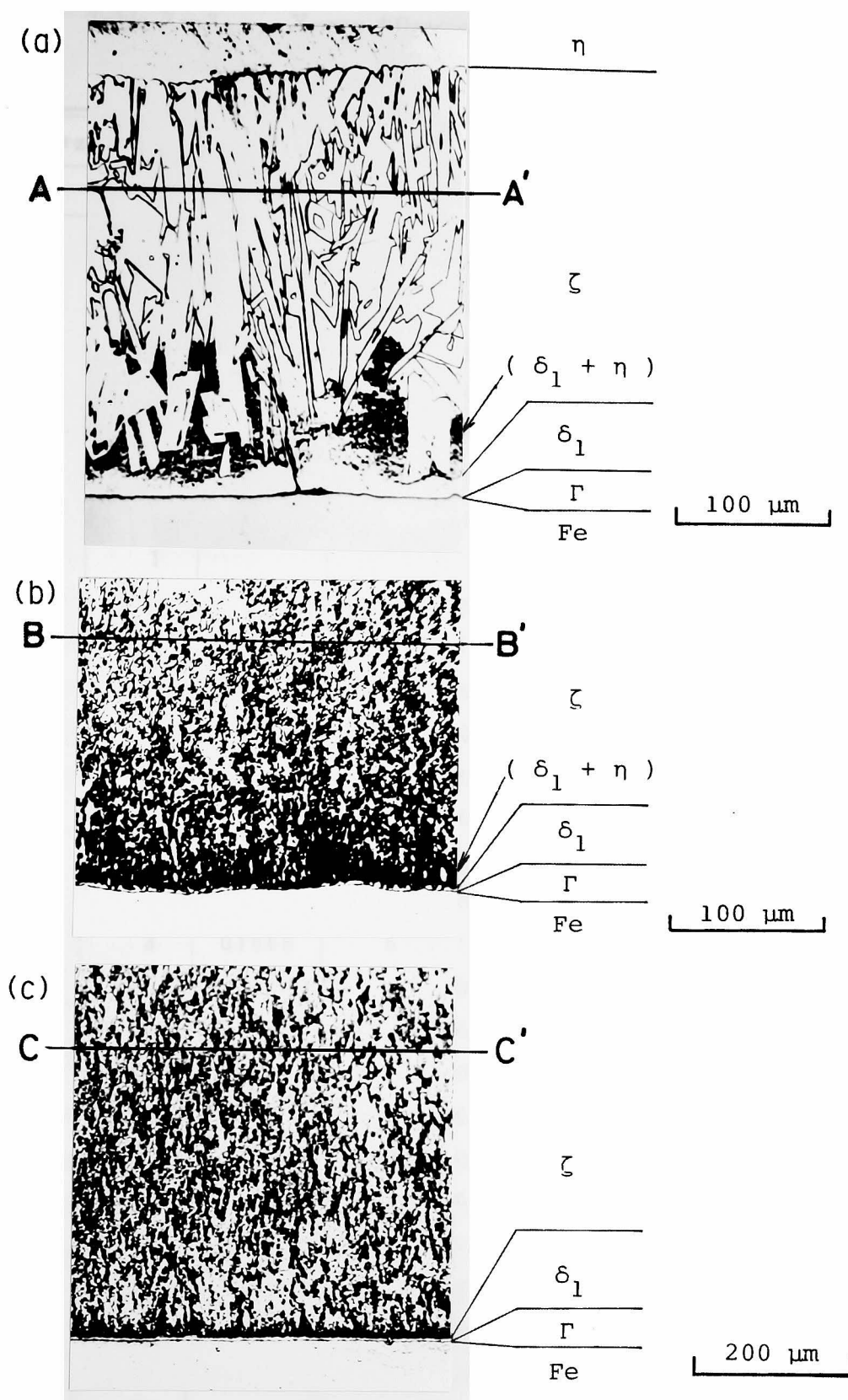


Photo. 2 — 1

Structures of the alloy layer formed on (a)

S15CK, (b) SK5, and (c) Fe-0.10 mass %

Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

Table 2—3 X-ray diffraction data for the determination
of zeta.

zeta+zinc* ¹		S15CK* ²		SK5* ²		Fe-0.10%Si* ²	
d (nm)	I/I ₀	d (nm)	I/I ₀	d (nm)	I/I ₀	d (nm)	I/I ₀
0.1237	(8)	0.1237	(5)	0.1237	(3)	0.1237	(8)
0.1250	3	0.1250	16	0.1250	11	0.1250	6
0.1270	9	0.1269	40	0.1269	47	0.1269	16
0.1286	3			0.1286	4		
0.1333	(7)	0.1334	(3)	0.1334	(7)	0.1334	(14)
0.1342	(11)	0.1342	(9)	0.1343	(9)	0.1343	(6)
0.1352	2			0.1350	1	0.1351	1
0.1372	1			0.1372	1		
0.1409	8			0.1409	2	0.1408	1
0.1435	2						
0.1513	2			0.1512	1	0.1512	1
0.1539	9	0.1538	13	0.1538	12	0.1538	10
0.1551	3	0.1549	8	0.1551	5	0.1549	6
0.1567	14	0.1566	6	0.1565	9	0.1567	14
		0.1595	3	0.1594	1	0.1596	2
0.1653	1	0.1654	5	0.1653	5	0.1653	3
0.1665	3	0.1666	5	0.1664	6	0.1665	2
		0.1681	4	0.1681	6	0.1681	8
0.1689	(7)	0.1689	(6)	0.1689	(11)	0.1689	(6)
0.1903	1			0.1905	2		
0.2028	9	0.2027	1	0.2027	2	0.2027	3
0.2059	12	0.2058	1	0.2060	11	0.2058	3
0.2088	18	0.2090	13	0.2090	18	0.2090	8
0.2095	(100)	0.2095	(50)	0.2095	(100)	0.2096	(100)
0.2120	32	0.2118	4	0.2117	8	0.2118	8
				0.2130	12		
0.2167	100	0.2163	44	0.2164	100	0.2163	59
				0.2180	4		
				0.2196	4		
0.2212	9						

0.2240	9	0.2238	3	0.2237	6	0.2235	3
0.2313	(21)	0.2315	(14)	0.2315	(24)	0.2315	(33)
0.2411	3	0.2414	3	0.2418	1	0.2412	2
0.2452	20	0.2449	100	0.2449	71	0.2449	100
0.2480	(91)	0.2479	(100)	0.2481	(63)	0.2481	(44)
0.2501	20	0.2501	19	0.2501	24	0.2501	13
0.2518	5						

*1 : () shows the data for pure zinc.

*2 : galvanized at 733 K for 600 s.

(b) ($\delta_1 + \eta$) 層の同定例

Photo. 2-2 に示す 793 K (520°C), 1200 s 浸漬によって純鉄上に形成された合金層の D-D' 面, および Fe-0.97 mass% Si 合金上に 733 K (460°C), 600 s 浸漬で形成された合金層の E-E' 面についての X 線回折結果を, 733 K (460°C) 浸漬で純鉄上に形成された δ_1 層および純亜鉛についての X 線回折結果とともに Table 2-4 に示す。表中の Fe-0.97 mass% Si 合金の場合には(a)で述べた ζ からの反射を除いた回折ピークについて記した。Table 2-4 の結果より, 測定面上に形成された層は δ_1 と亜鉛との混合物であり, これまでの報告にならって ($\delta_1 + \eta$) 層と名付けた。

以上述べた方法で各測定面の合金層を決定するとともに, 合金層を表面から少しずつ削り落していくのにつれた回折ピークの変化から合金層組織を決定した。各合金層を 5% 硝酸アルコール溶液で約 1 秒間腐食して光学顕微鏡で観察したときの特徴を以下に示す。

Γ : 層状または線状に形成され, 厚く形成される場合には高倍率で Γ と Γ_1 の 2 重層が観察される。

δ_1 : 層状に形成され, 白く観察される。厚く形成される場合には δ_{1k} と δ_{1p} とが観察され, δ_{1k} には素地表面に垂直方向にすじが観察され, δ_{1p} には亀甲状のすじが観察される。

ζ : 層状・柱状あるいは粒状に形成され, うすい褐色に観察される。

($\delta_1 + \eta$): 層状または ζ 結晶間に形成され, 一般に黒く観察される。

Zn (η): 層状または ζ 結晶間に形成され, 白く観察される。また, 種々の紋様が現われる。

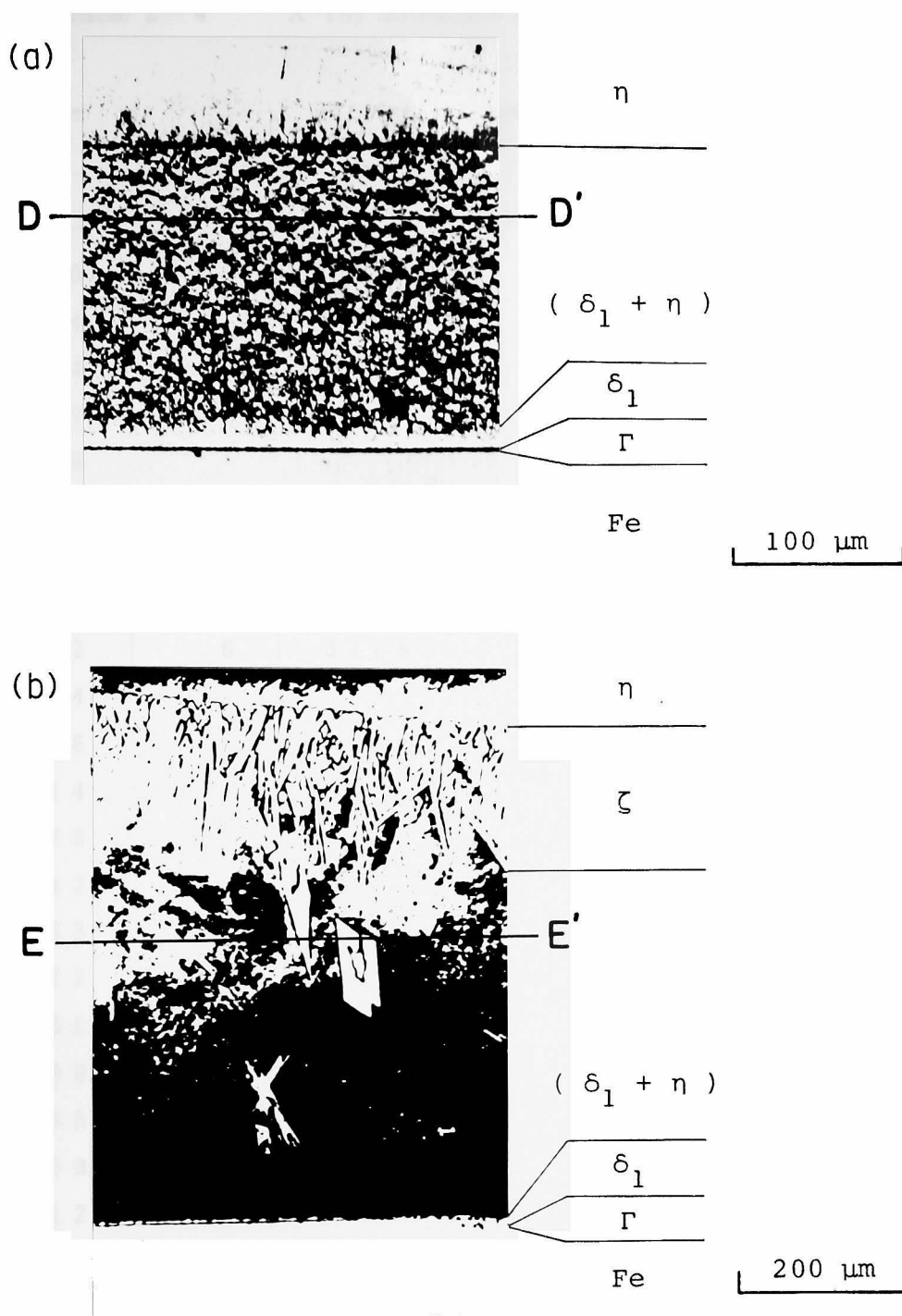


Photo. 2-2

Structures of the alloy layer formed on (a) pure iron immersed into the zinc bath at 793 K for 1200 s and (b) Fe-0.97 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

Table 2 — 4 X-ray diffraction data for the determination
of (δ 1 + ϵ).

δ 1 + zinc* ¹		pure iron* ²		Fe-0.97%Si* ³	
d (nm)	I/I ₀	d (nm)	I/I ₀ * ⁴	d (nm)	I/I ₀
0.1 2 2 0	4				
0.1 2 2 4	1	0.1 2 2 4	1		
0.1 2 3 4	2 0	0.1 2 3 4	1 5	0.1 2 3 4	1
0.1 2 3 7	(8)			0.1 2 3 8	(1)
0.1 2 3 9	6	0.1 2 3 9	1		
0.1 2 7 0	6	0.1 2 7 1	5		
0.1 2 7 4	1 0	0.1 2 7 4	6		
0.1 2 7 9	1 0	0.1 2 8 0	3 5	0.1 2 8 0	9
0.1 2 8 2	6	0.1 2 8 3	3		
0.1 2 9 4	4				
0.1 3 0 6	4	0.1 3 0 7	5	0.1 3 0 3	2
0.1 3 1 4	1 0	0.1 3 1 5	4	0.1 3 1 3	1
0.1 3 3 3	(7)	0.1 3 3 3	(1 5)	0.1 3 3 3	(1 6)
0.1 3 4 2	(1 1)	0.1 3 4 3	(1 0)	0.1 3 4 3	(1 0)
0.1 3 6 3	4				
0.1 3 7 2	1	0.1 3 7 3	1		
0.1 3 8 5	2	0.1 3 8 5	4	0.1 3 8 3	1
0.1 3 8 9	1	0.1 3 8 9	2	0.1 3 8 8	1
0.1 4 9 5	1	0.1 4 9 9	1	0.1 4 9 8	1
0.1 5 0 9	2			0.1 5 1 1	1
0.1 5 1 2	1	0.1 5 1 5	1		
0.1 5 4 0	1	0.1 5 3 7	1	0.1 5 4 0	1
0.1 6 0 4	1	0.1 6 0 4	5	0.1 6 0 3	1
0.1 6 4 9	4	0.1 6 5 0	3	0.1 6 4 9	1
0.1 6 8 9	(7)	0.1 6 8 9	(1 3)	0.1 6 8 9	(1 0)
0.1 7 4 7	2	0.1 7 4 2	1		
0.1 7 8 1	2	0.1 7 8 1	2		
0.1 8 2 0	1	0.1 8 1 8	3		
0.1 8 2 9	4	0.1 8 2 8	5	0.1 8 2 6	2
0.1 8 5 2	6	0.1 8 4 8	8	0.1 8 5 0	1

0.1870	4	0.1873	1	0.1871	1
0.1885	4	0.1885	2		
0.1924	3	0.1924	5	0.1922	1
		0.1992	6	0.1991	7
0.1995	26	0.1995	30	0.1994	7
0.2006	2	0.2006	2	0.2002	1
0.2019	4	0.2020	4		
0.2046	4	0.2048	5	0.2047	2
0.2074	6	0.2076	4	0.2073	2
0.2095	(100)	0.2095	(100)	0.2095	(100)
0.2100	80				
0.2125	14	0.2125	2	0.2122	3
0.2140	100	0.2140	380	0.2135	100
0.2167	20	0.2167	22	0.2163	20
0.2182	14	0.2184	10	0.2181	4
0.2209	80	0.2211	100	0.2205	28
0.2223	14	0.2226	30	0.2220	20
0.2313	(21)	0.2314	(17)	0.2314	(29)
0.2332	4				
0.2354	10	0.2356	7	0.2351	1
0.2377	22	0.2380	24	0.2372	7
0.2404	10	0.2408	12	0.2401	5
0.2430	14	0.2430	15	0.2423	3
0.2480	(91)	0.2479	(55)	0.2479	(26)
0.2531	16	0.2539	15	0.2527	5
0.2551	6	0.2550	17	0.2550	3

*1 : () shows the deta for pure zinc.

*2 : galvanized at 793 K for 1200 s.

*3 : galvanized at 733 K for 600 s.

*4 : $I_0 = I$ ($d=0.2211$)

ζとηとはPhoto. 2—3に示すごとく写真においては両者を区別できないが、顕微鏡観察においては上述のごとくζの方が色がついて観察されることから区別できる。

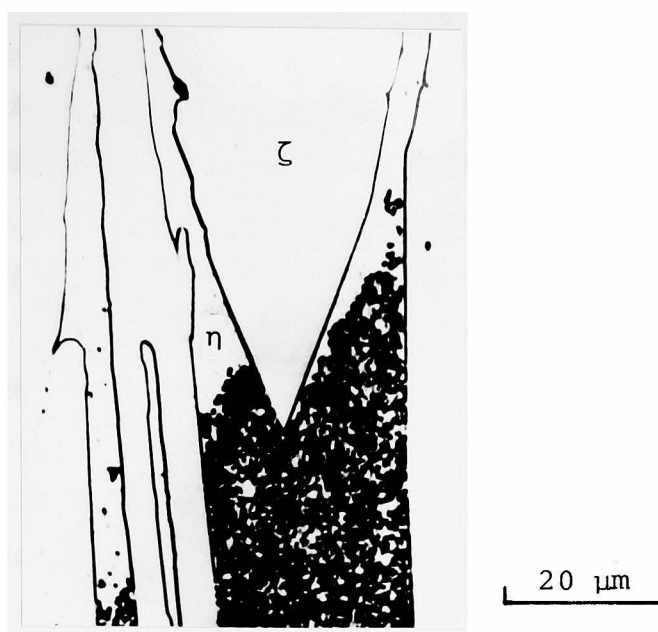


Photo. 2 — 3 Structure of the alloy layer formed on water quenched S15CK immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

2.4 反応鉄量の測定方法

2.2 に示した方法でめっき処理された 2 枚 1 組の試料中の残りの 1 枚を、プロパルギルアルコールをインヒビターとして 0.5 % 添加した 6 N HCl 溶液に浸漬して氷浴中で合金層を溶し出した³²⁾。溶し出しは、試料から気泡の発生が止まる時点をもって完了とした。溶し出し後の試料重量をめっき処理前の試料重量から差し引き、めっき前の試料表面積で除して全反応鉄量とした。合金層中の鉄量は、合金層を溶し出した後の塩酸溶液中の鉄量を分析することにより求めた。溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は、試料浸漬後の亜鉛浴を十分に攪拌したのち石英管にてその一部を採取してサンプルとし、サンプル中の鉄量を求め、計算により溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量を求めた。合金層中の鉄量および溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は、JIS H 1111 亜鉛地金分析法³³⁾に準拠して日立 323 型自記分光光度計を用いて比色分析により決定した。本法のフローチャートを Fig. 2-2 に示す。

合金層の溶し出し方法は、JIS H 0401 溶融亜鉛めっき試験方法³⁴⁾の付着量試験方法で用いられる塩化アンチモン法（間接法）が良く用いられるが、この方法では液温の上昇とともに鉄素地の溶解量が急激に増加する。本研究では、合金層溶し出し後の溶液を用いて合金層中の鉄量を測定するため、多量の溶し出し液を使用することはできない。このため、溶解反応による液温上昇がかなりあると考えられるので、塩化アンチモン法は用いなかった。

第3節 実験結果

3.1 反応温度の影響

3.1.1 合金層組織

713 K (440°C) ~ 753 K (480°C) における全浸漬時間、および763 K (490°C) における60 s ~ 1800 s までの浸漬時間において形成された合金層の一例として Photo. 2-4 に733 K (460°C), 1200 s 浸漬によって形成された合金層の組織を示す。下側の鉄素地上に薄い Γ 層が形成され、その上に δ_1 層、 ζ 層の順に合金層が形成されており、 ζ 層の外側には η 層（亜鉛層）が存在する。 Γ 層は高倍率で観察すると Photo. 2-5 に示すごとく Γ と Γ_1 との2重層よりなる。また、 δ_1 層は鉄素地側の δ_{ik} と写真中で縦方向に柵状の筋が見られる亜鉛側の δ_{ip} とが観察される。 δ_{ip} 中の縦方向の筋は詳細に観察すると δ_{ik} 中の縦方向の結晶粒界と一致している。763 K (490°C) において、3000 s および6000 s 浸漬においては、 ζ 層が層状に形成されず、 $(\delta_1 + \eta)$ が形成される。

773 K (500°C) ~ 793 K (520°C) において形成される合金層の一例として、793 K (520°C), 1200 s 浸漬によって形成された合金層を Photo. 2-6 に示す。下側の鉄素地から Γ , δ_1 , $(\delta_1 + \eta)$ の順に合金層が形成される。773 K (500°C) 浸漬によって形成された合金層においては、 δ_{ik} と δ_{ip} とが明確に区別できるが、浸漬温度が高くなるにつれて δ_{ip} を明確に区別できなくなる。 $(\delta_1 + \eta)$ 層と η 層との界面は、Photo. 2-6 においては明確に区別できるが、773 K (500°C) ~ 793 K (520°C) 浸漬において約1800 s より長い浸漬時間においては Photo. 2-7 に一例を示すごとく $(\delta_1 + \eta)$ 層が η 層中へ浮遊し合金層より剥離しているためにこの界面を識別することができない。

803 K (530°C) および813 K (540°C) 浸漬において、1800 s までは Photo. 2-6 と同様に鉄素地から Γ , δ_1 , $(\delta_1 + \eta)$ の順に合金層が形成されるが、 $(\delta_1 + \eta)$ 層は前の温度域とは異なり厚く成長せず、浸漬時間が1800 s より長くなるとほとんど認められない。

833 K (560°C) ~ 873 K (600°C) 浸漬によって形成される合金層の一例として873 K (600°C), 1200 s 浸漬によって形成された合金層を Photo. 2-8 に示す。合金層は、鉄素地上の Γ 層と、それに続く δ_1 層よりなる。 δ_1 層の亜鉛側界面は角ばっており、 η 層中に δ_1 結晶が浮遊しているのが認められる。

3.1.2 合金層厚さ

各浸漬時間における全合金層厚さに及ぼす反応温度の影響を Fig. 2-3 に示す。773 K (500°C) ~ 793 K (520°C) 浸漬の長時間においては $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ剥離する。このため $(\delta_1 + \eta)$ 層と η 層との境界は定かではないが、鉄素地から亜鉛の侵入がな

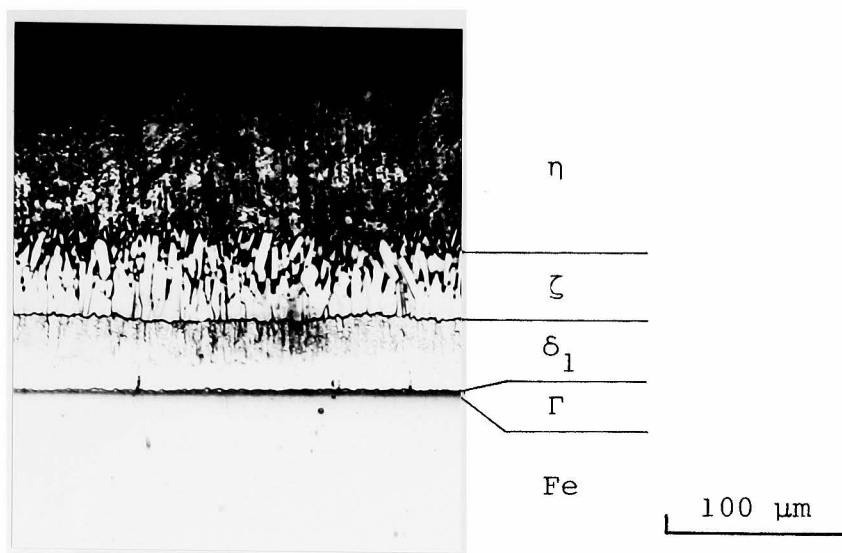


Photo. 2 — 4 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 733 K for 1200 s.

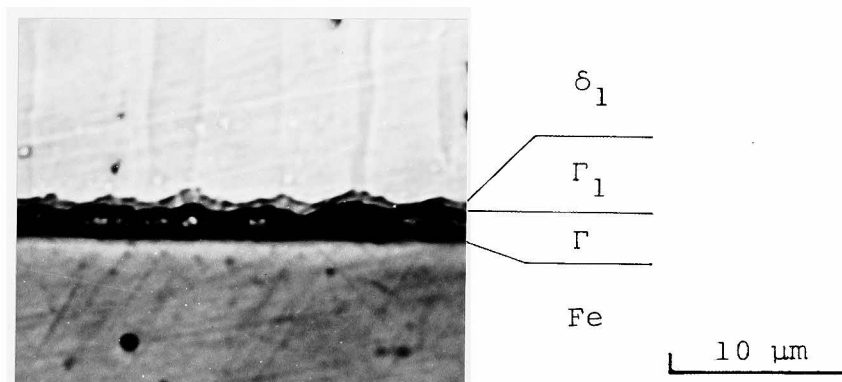


Photo. 2 — 5 Structure of the double gamma layers formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 733 K for 3000 s.

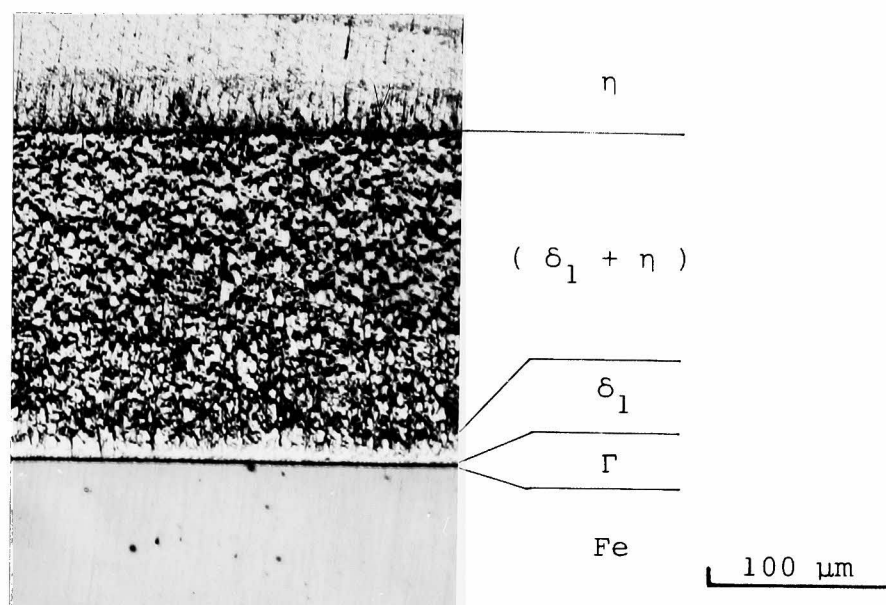


Photo. 2 — 6 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 793 K for 1200 s.

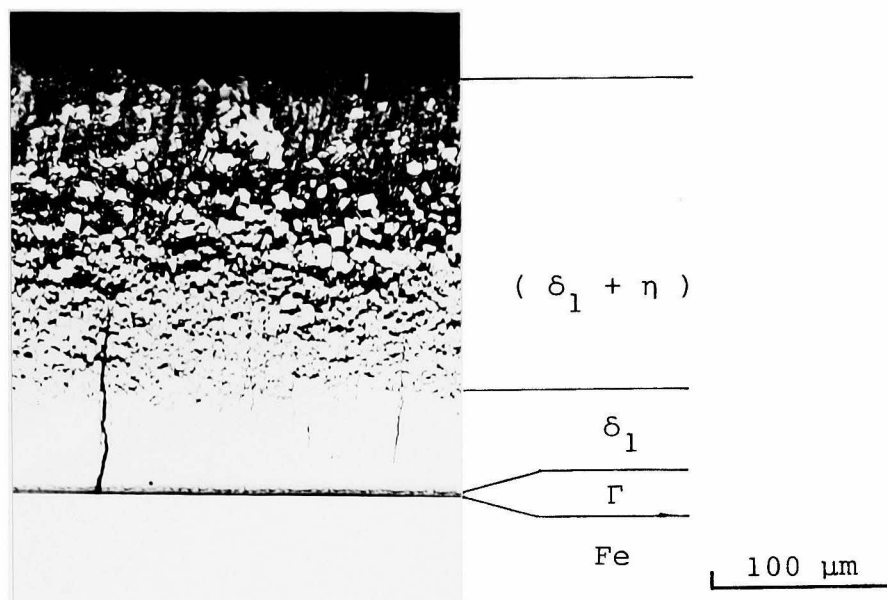


Photo. 2 — 7 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 773 K for 6000 s.

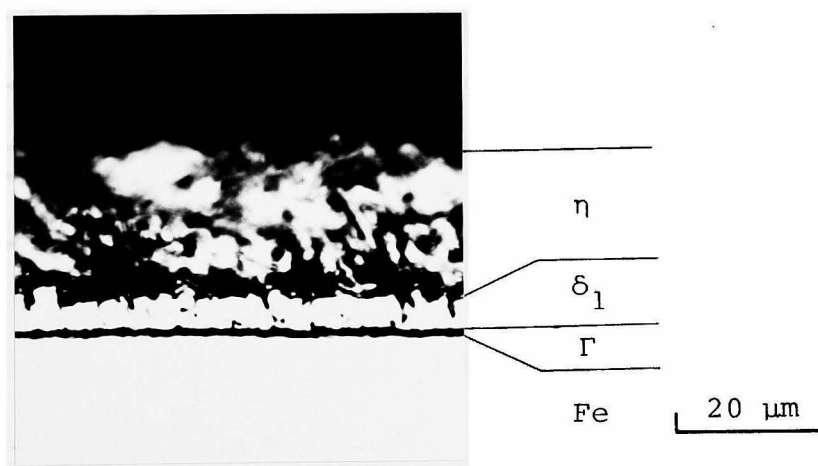


Photo. 2 — 8 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 873 K for 1200 s.

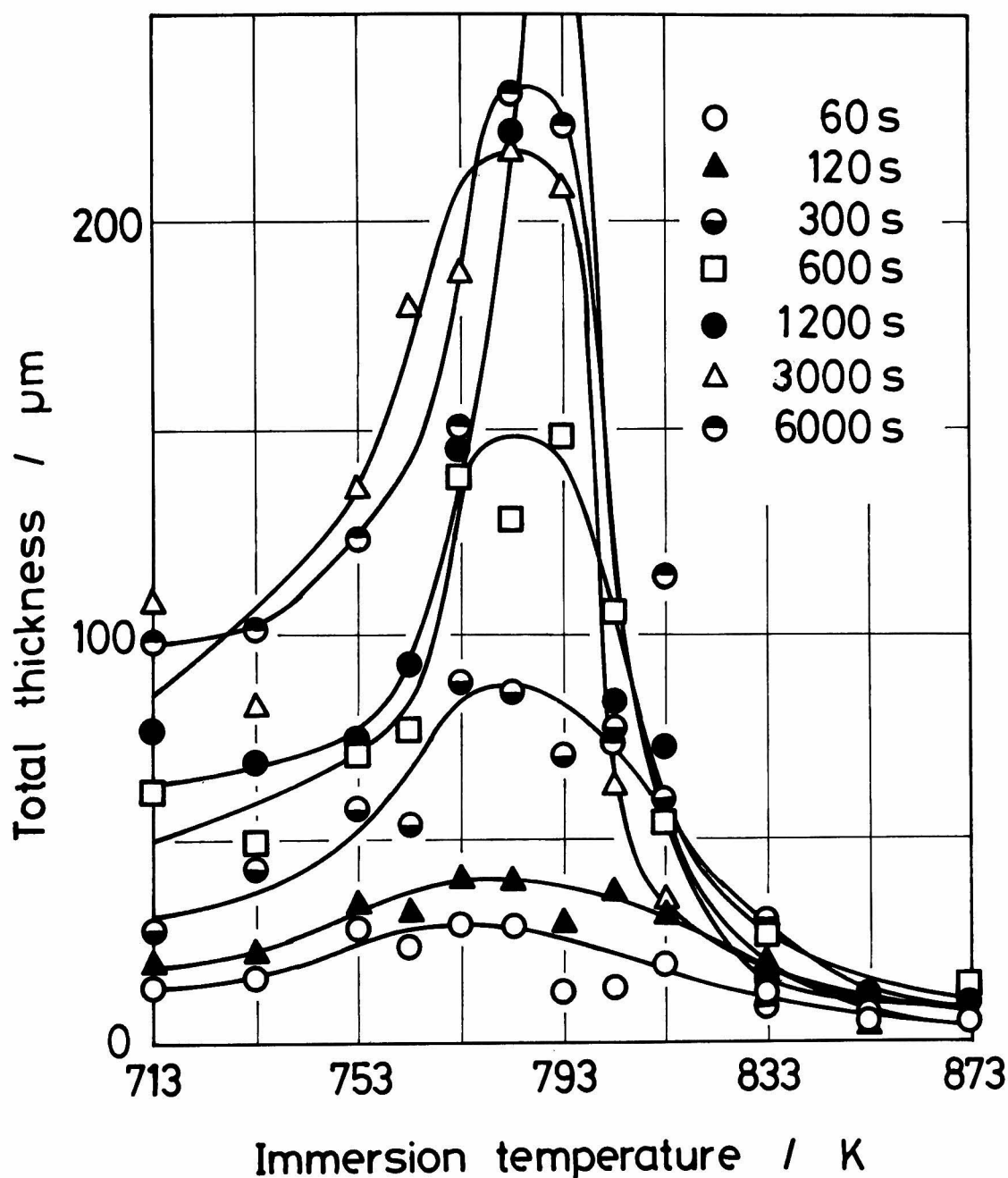


Fig. 2 — 3 Relation between the total thickness of the alloy layer (μm) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

く $(\delta_1 + \eta)$ 層と思われる部分までを全合金層厚さとして測定した。同一浸漬時間に対する全合金層厚さ—浸漬温度曲線は、713 K (440℃) から浸漬温度の上昇とともに上がり、783 K (510℃) ~ 793 K (520℃) 付近にピークを示したのち下降する。713 K (440℃) ~ 763 K (490℃) 浸漬においては合金層の成長が認められるが、833 K (560℃) ~ 873 K (600℃) においてはほとんど成長が見られない。

3.1.3 反応鉄量

各浸漬時間における全反応鉄量，合金層中の鉄量および溶融亜鉛中へ溶出した鉄量に及ぼす浸漬温度の影響をFigs. 2—4，2—5および2—6に示す。

Fig. 2—4より，全反応鉄量は60 sおよび120 s浸漬においては浸漬温度の上昇とともにほぼ単調に増加し，300 s～1200 s浸漬においては773 K（500℃）付近より増加が大きくなり793 K（520℃）付近に極大を示したのち一度低下し，813 K

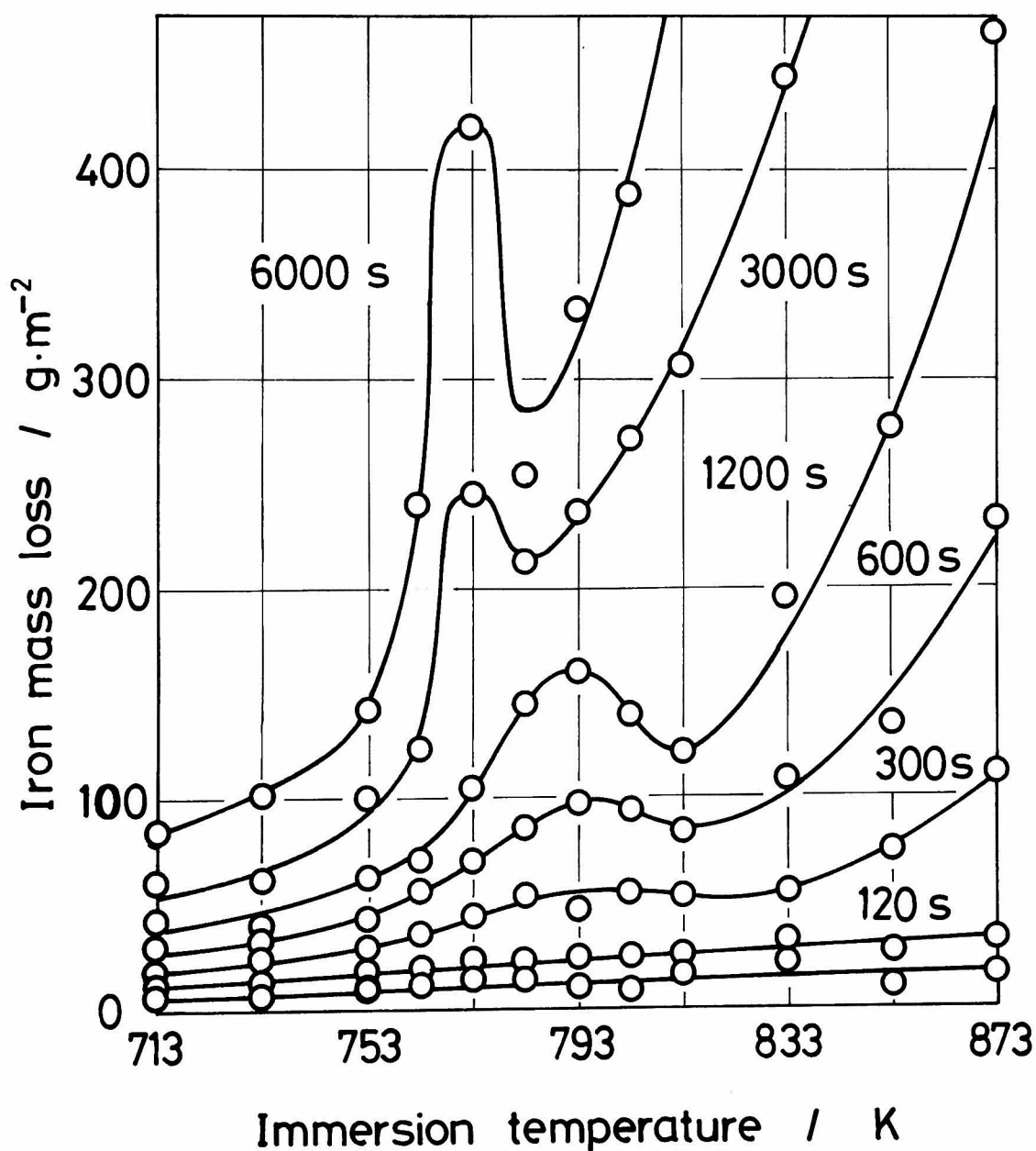


Fig. 2—4 Relation between iron mass loss (g·m⁻²) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

(540℃)以上では急激に増加する。これに比して、浸漬時間3000sおよび6000sにおいては全反応鉄量が極大を示す温度が793K(520℃)から773K(500℃)へと変化している。

Fig. 2—5より、合金層中の鉄量と浸漬温度との関係は、浸漬時間が60sおよび120sの場合には793K(520℃)付近になだらかな丘を形成するが、浸漬時間が300sより長くなると783K(510℃)～793K(520℃)にピークを示す。また、合金層中の鉄量は713K(440℃)～763K(490℃)浸漬においては浸漬時間が長くなると増加するが、833K(560℃)以上ではほとんど増加しない。この合金層中の鉄量と浸漬時間との関係は、Fig. 2—3に示した全合金層厚さと浸漬温度との関係と同じ傾向である。

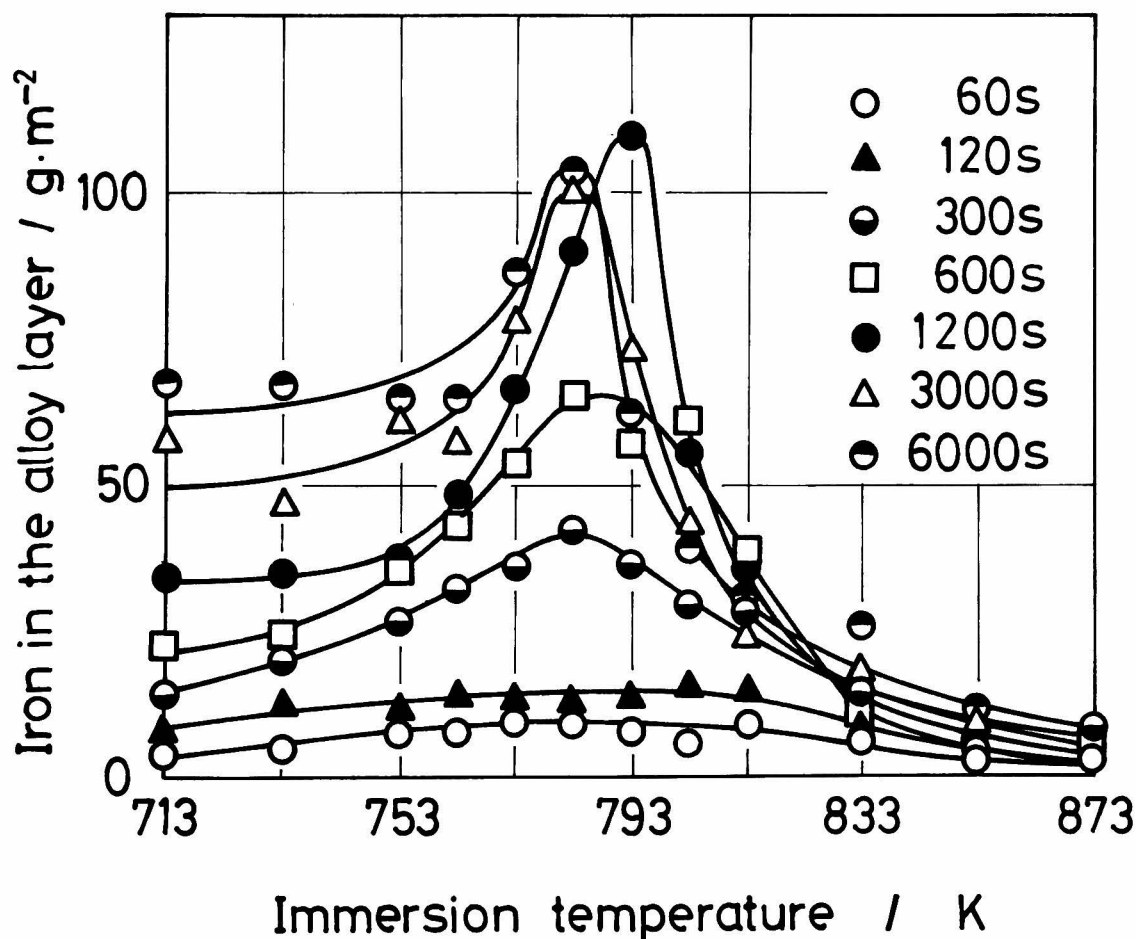


Fig. 2—5 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

Fig. 2—6より、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は、1200 s 浸漬までは浸漬温度の上昇とともに指数関数的に増加するが、3000 s および 6000 s 浸漬においては773 K (500 °C) にピークを示す。熔融亜鉛中へ溶出した鉄量が浸漬温度に対して指数関数的に増加することから、793 K (520 °C) 以上の高浸漬温度域についてArrheniusプロットすると熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の対数と浸漬温度の逆数の間に直線関係が成り立った。この関係から、鉄の熔融亜鉛中への溶出に対する見かけの活性化エネルギーを求めると約148 kJ・mol⁻¹ (35.4 kcal・mol⁻¹) が得られた。

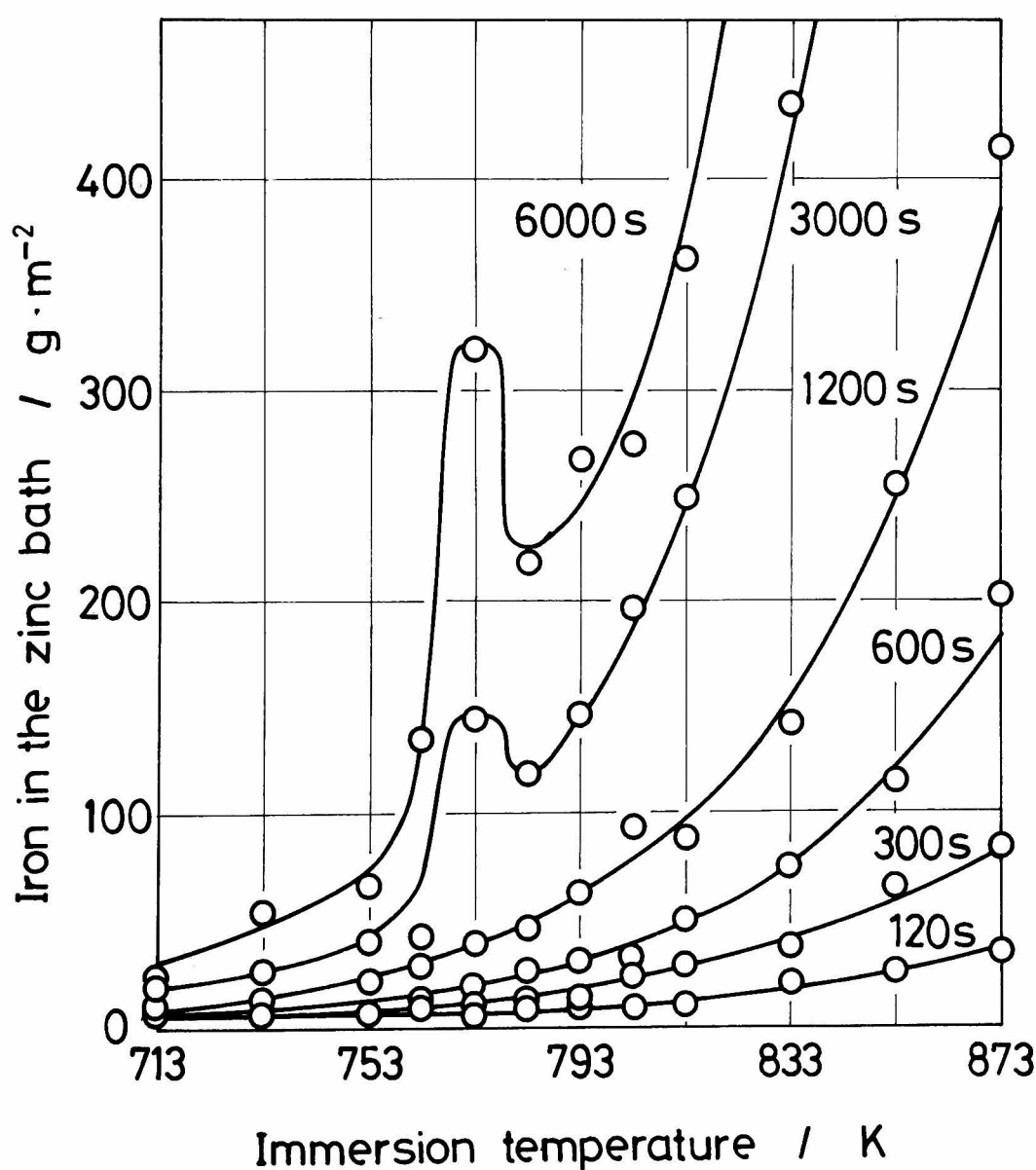


Fig. 2—6 Relation between the quantity of iron dissolved into the zinc bath (g·m⁻²) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

3.2 反応時間の影響

3.2.1 合金層組織

合金層組織の反応時間による変化は、3.1項においても言及したが、主な変化は次の通りである。すなわち、763 K (490℃) 浸漬においては反応時間が3000 s以上になると δ_1 層として形成されなくなり、773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) 浸漬においては浸漬時間が1800 sより長くなると($\delta_1 + \eta$)層が亜鉛中へ剥離し、803 K (530℃) ~ 813 K (540℃) 浸漬においては浸漬時間が1800 s以上になると($\delta_1 + \eta$)層が形成されない。

3.2.2 合金層厚さ

個々の合金層厚さおよび全合金層厚さと浸漬時間との関係は、浸漬温度により複雑な変化を示す。各合金層厚さと浸漬時間との関係を3つの浸漬温度について両軸対数でFigs.2—7,

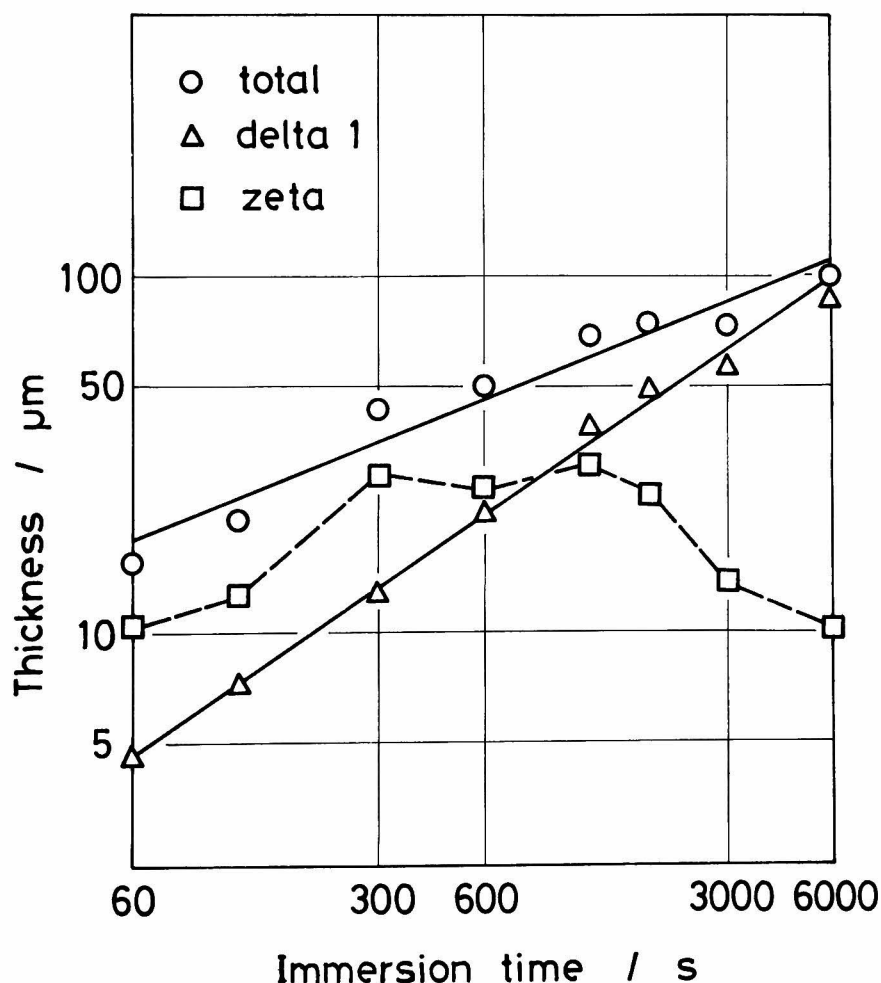


Fig. 2 — 7

Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s).
Immersion temperature is 733 K.

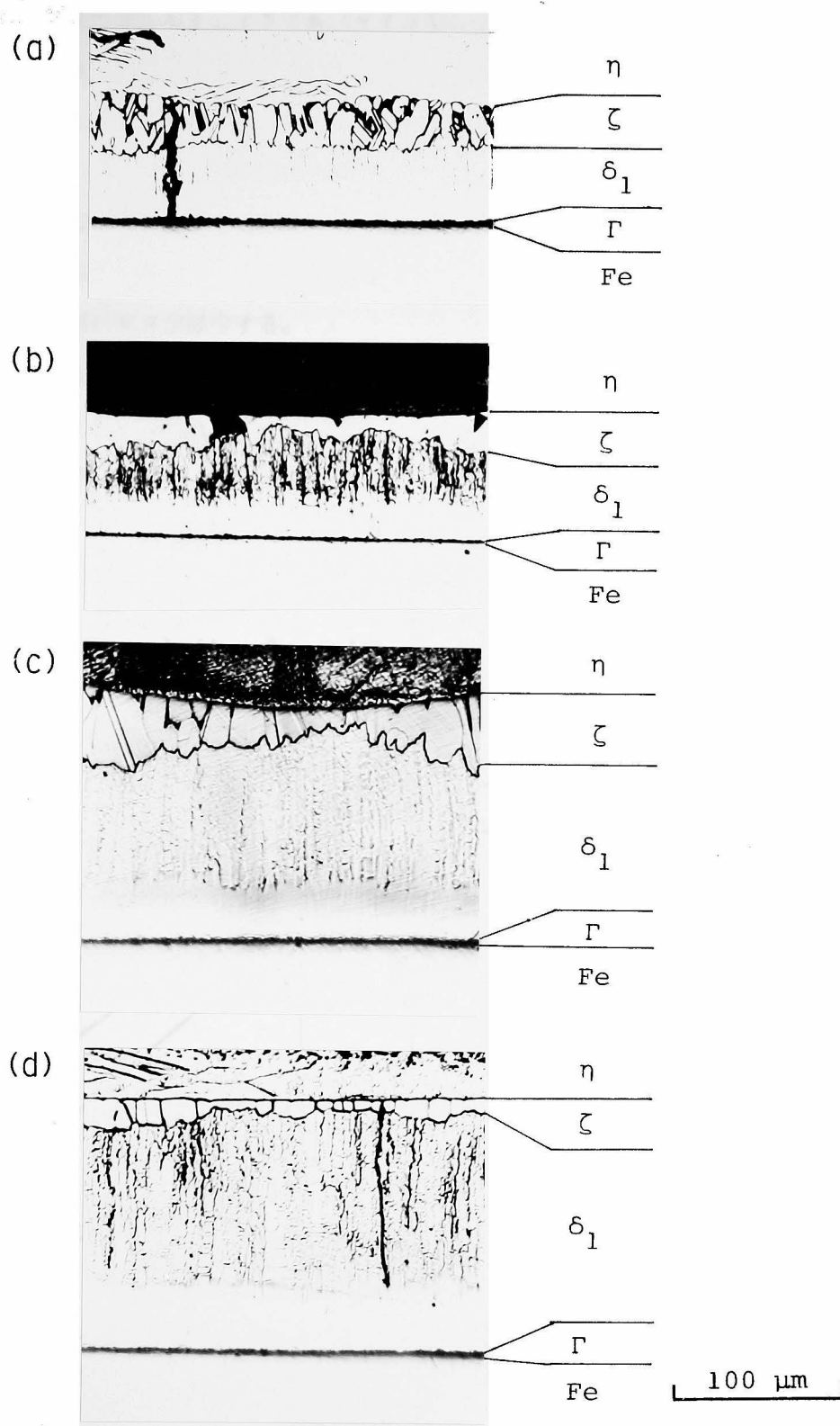


Photo. 2 — 9 Structures of the zeta layer formed on pure iron immersed into the pure zinc bath at 753 K for (a) 600 s, (b) 1200 s, (c) 3000 s, and (d) 6000 s.

2—8および2—9に示す。753 K (480℃) 以下の浸漬温度においては, Fig. 2—7に733 K (460℃) について示すごとく, δ_1 層厚さおよび全合金層厚さは浸漬時間が長くなると成長して厚くなるが, ζ 層厚さは複雑に変化する。この ζ 層厚さの変化をPhoto. 2—9に示す。 ζ 相は, 浸漬時間が短い間は柱状であるが, 浸漬時間が長くなるにつれて結晶粒が大きくなり, 合金層/鉄素地界面と平行な方向への成長が認められ, 一列にならんだ粒子が見られる。しかし, ζ/δ_1 界面は波うち, ζ 相が δ_1 相に侵食されているかのごとき組織を呈し, 層の厚さが減少する。

773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) においては, Fig. 2—8に773 K (500

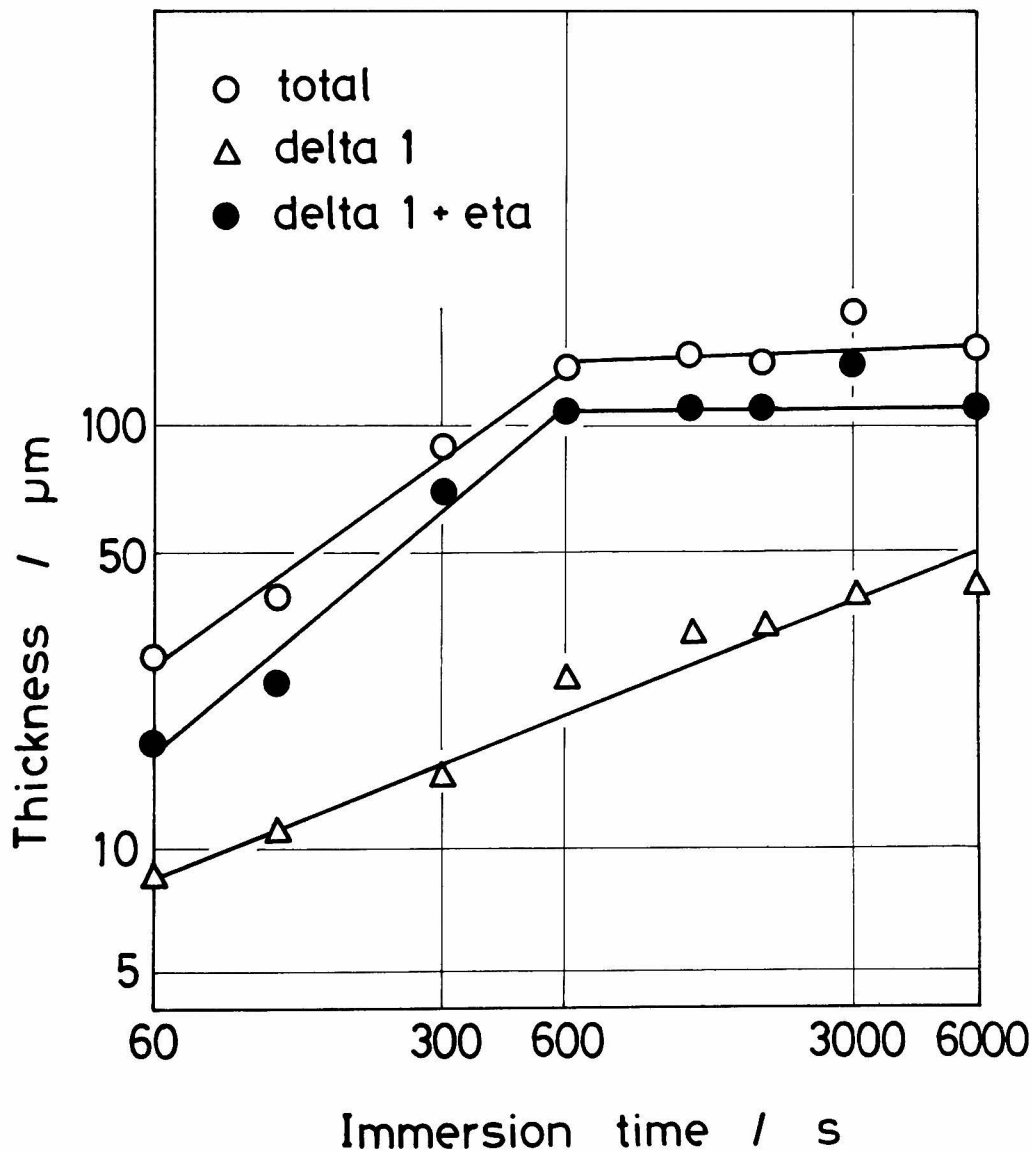


Fig. 2—8 Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s).
Immersion temperature is 773 K.

℃) について示すごとく、或る浸漬時間までは $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さおよび全合金層厚さは厚くなるが、それより長い浸漬時間においてはほぼ一定の厚さを示す。これに反して δ_1 層は、浸漬時間が長くなるにつれて厚くなる。803 K (530℃) ~ 813 K (540℃) においても、Fig. 2—8 と同様に或る浸漬時間までは合金層が成長するが、長時間浸漬においては $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成されないために複雑な変化を示す。

833 K (560℃) ~ 873 K (600℃) においては、Fig. 2—9 に 873 K (600℃) について示すごとく、合金層はほとんど成長しない。

Γ 層は、全浸漬条件を通じて 1 ~ 2 μm とほとんど成長しない。以上述べた合金層厚さと浸漬時間との関係を整理して Table 2—5 に示す。全合金層厚さの時間指数は、763 K (490℃) まではほぼ 0.5 あるいはそれ以下であり、773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) では 0.5 より大きく、とくに 793 K (520℃) ではほぼ 1 である。803 K (530℃) 以上の浸漬温度においては全合金層厚さと浸漬時間との間に明確な関係はない。 δ_1 層厚さの時間指数は 773 K (500℃) を除くと、713 K (440℃) ~ 813 K (540℃) においては 0.5 より大きく 0.6 ~ 0.7 である。833 K (560℃) 以上においては、 δ_1 層厚さと浸漬時間との間に明確な関係はない。

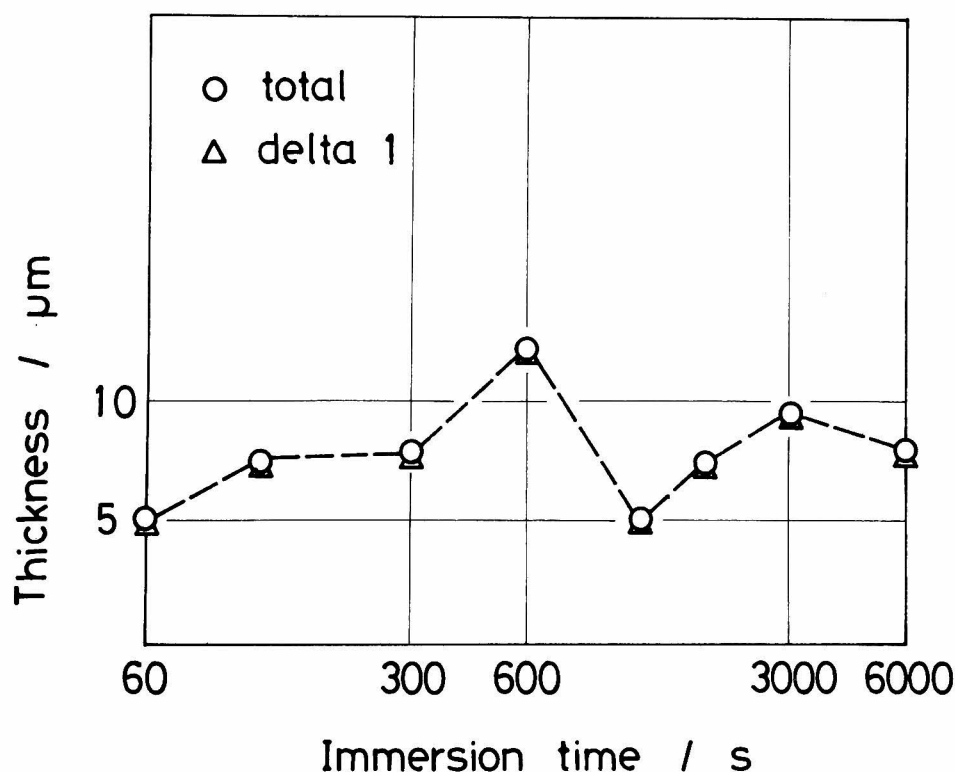


Fig. 2—9 Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s).
Immersion temperature is 873 K.

Table 2 — 5 Experimental form of the expression for the variation of the thickness of the alloy layer (μm) with immersion time (s).

Temperature (K)	Total	Delta 1
713	$2.125 t^{0.48}$	$0.254 t^{0.65}$
733	$3.720 t^{0.39}$	$0.321 t^{0.65}$
753	$6.796 t^{0.35}$	$0.818 t^{0.57}$
763	$2.553 t^{0.52^{*1}}$	$0.400 t^{0.74^{*1}}$
773	$1.504 t^{0.70^{*2}}$	$1.745 t^{0.39}$
783	$1.376 t^{0.71^{*3}}$	$0.302 t^{0.68}$
793	$0.177 t^{1.05^{*3}}$	$0.230 t^{0.72}$
803	—	$0.234 t^{0.75^{*4}}$
813	—	$0.723 t^{0.60^{*3}}$
833	—	—
853	—	—
873	—	—

Range of immersion time (s) :

*1 : (60—3000), *2 : (60— 600), *3 : (60—1200)

*4 : (60—1800), no mark : (60—6000)

— : not determined

3.2.3 反応鉄量

全反応鉄量, 合金層中の鉄量, および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量と浸漬時間との関係も, 合金層厚さと浸漬時間との関係と同様に浸漬温度により変化する。そこで, 合金層厚さと同様に各反応鉄量と浸漬時間との関係を両軸対数グラフで整理すると次のようになる。

713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) においては, 各反応鉄量は浸漬時間が長くなるにつれて一定の関係を保って増加する。763 K (490℃) ~ 813 K (540℃) においては, Fig. 2—10に773 K (500℃) について示すとおり, 合金層中の鉄量と浸漬時間との関係が或る浸漬時間を境にして変化する。この変化につれて, 全反応鉄量は783 K (510℃) および793 K (520℃) において, 浸漬時間との関係が変化する。833 K (560℃) ~ 873 K (600℃) においては, 全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出し

た鉄量は，浸漬時間が長くなるにつれて増加するが，合金層中の鉄量はほとんど増加せず，しかも少ない。以上述べた各反応鉄量と浸漬時間との関係を整理してTable 2—6に示す。

全反応鉄量の時間指数は，713 K (440℃) から753 K (480℃) までは0.5～0.6であるが，763 K (490℃) 付近より大きくなり793 K (520℃) では0.92と1に近くなり，さらに浸漬温度が高くなると803 K (530℃) ～813 K (540℃)

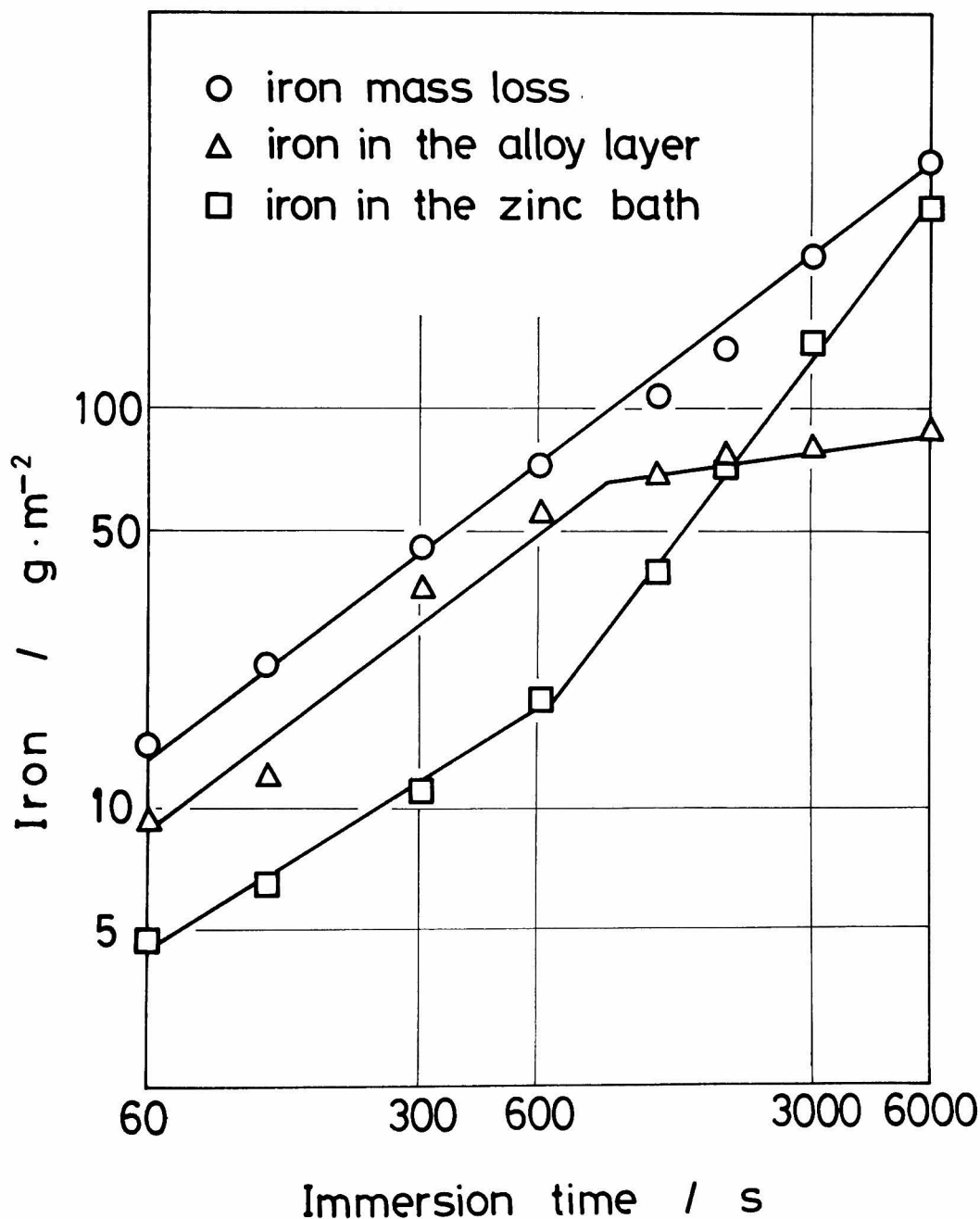


Fig. 2—10 Relation between the quantities of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s).
Immersion temperature is 773 K.

Table 2 — 6 Experimental form of the expression for the variation of the quantities of iron reacted with zinc ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) with immersion time (s).

Temperature (K)	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	0.634 ± 0.58	0.223 ± 0.69	0.202 ± 0.55
733	0.856 ± 0.55	0.820 ± 0.52	0.066 ± 0.75
753	1.082 ± 0.57	1.280 ± 0.48	0.113 ± 0.71
763	0.826 ± 0.64	$0.676 \pm 0.63^{*1}$	0.046 ± 0.89
773	0.707 ± 0.72	$0.453 \pm 0.73^{*1}$	$0.380 \pm 0.60^{*2}$
783	$0.506 \pm 0.80^{*1}$	$0.275 \pm 0.84^{*1}$	0.119 ± 0.85
793	$0.259 \pm 0.92^{*1}$	$0.184 \pm 0.90^{*1}$	0.085 ± 0.93
803	0.961 ± 0.70	$0.251 \pm 0.85^{*2}$	0.112 ± 0.92
813	0.773 ± 0.74	$0.715 \pm 0.63^{*2}$	0.174 ± 0.89
833	0.750 ± 0.79	—	0.237 ± 0.91
853	0.312 ± 0.95	—	0.206 ± 0.97
873	0.217 ± 1.07	—	0.219 ± 1.06

Range of immersion time (s) :

*1 : (60 — 1200) , *2 : (60 — 600) , no mark : (60 — 6000)

— : not determined

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

付近で一度 0.7 まで低下し、さらに高温では大きくなり 853 K (580℃) ~ 873 K (600℃) ではほぼ 1 である。合金層中の鉄量の時間指数は、713 K (440℃) では 0.69 と 0.5 より大きい、733 K (460℃) および 753 K (480℃) ではほぼ 0.5 で、763 K (490℃) より高温になると大きくなり 793 K (520℃) で 0.9 となり、さらに高温になると低下する。833 K (560℃) 以上においては合金層中の鉄量と浸漬時間との間に明確な関係はない。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の時間指数は大きく、1 に近い値が多い。

第4節 考察

4.1 合金層組織および成長

(a) ζ 層の場合

ζ 相は, Schramm⁽³⁵⁾によれば 803 K (530°C)まで存在するはずであるが, Horstmannら⁽¹⁾および Ghoniemら⁽³⁶⁾は 768 K (495°C)まで存在すると考えている。Shortら⁽¹⁷⁾は, $\text{Fe(s)}-\text{Zn(g)}$ 反応において, 773 K (500°C)で ζ 相を観察しており, Allenら⁽¹⁹⁾は液体亜鉛中では 803 K (530°C)まで ζ 相は安定と報告している。また, Shortら⁽²³⁾は, 圧力下では 803 K (530°C)においても ζ 相が存在すると報告している。このように, ζ 相の安定存在温度域は明らかではなかったが, 最近Shortら⁽²³⁾は熱力学的考察⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾から 798 K (525°C) $\pm 10\text{ K}$ (10°C), また Gellingら⁽³⁹⁾は 804 K (531°C) $\pm 10\text{ K}$ (10°C)までと報告しており, Schrammの熱分析による結果が支持されている。本研究においては, 773 K (500°C)以上では ζ 相が形成されない。このことはHorstmannが報告しているごとく, 753 K (480°C)以上においては ζ 相の核生成が極端に遅くなるためと考えられ, 鉄と熔融亜鉛との反応においては 773 K (500°C)以上では平衡状態図によれば安定であるが, ζ 相はめっき層として形成されないと考えられる。

この ζ 相は, 753 K (480°C)以下では複雑な挙動を示し, 長時間浸漬で厚さが減少する。Sjoukes⁽¹⁴⁾は, 738 K (465°C)において ζ 層は 1920 s までは浸漬時間の 0.3 乗に比例して成長するが, さらに浸漬時間が長くなると 7200 s までは逆にその厚さが減少し, それ以上長くなると成長・厚さの減少をくり返すという結果を得ており, この結果は本研究の 6000 s までの実験結果と一致する。しかし, 763 K (490°C)では一度形成された ζ 相が, 浸漬時間が長くなると消滅し, 層として形成されなくなる。 ζ 相のこれらの現象は, δ_1 相との相互関係を検討することにより説明される。すなわち, δ_1 層の成長について検討すると, δ_1 層は浸漬時間が長くなるにつれて成長し, Table 2—5に示すごとくその成長に対する時間指数は $0.6 \sim 0.7$ である。また, Table 1—2に示すごとく, δ_1 層の成長に対する時間指数は研究者により異なるが, いずれの場合にも ζ 層の成長に対するそれより大きい。さらに, ζ/δ_1 界面は Photo. 2—9に示すごとく波うっていることから, 合金層表面に形成された ζ 相は, 浸漬時間が長くなるにしたがい, $\zeta \rightarrow \delta_1$ 反応により δ_1 に変化し, 合金層/鉄素地界面と垂直な方向への成長は相殺され, 同界面と平行な方向へ成長して ζ 結晶間の隙間をうめる。このため, ζ 相は浸漬時間が長くなると結晶粒が合金層/鉄素地界面と平行な方向に一列にならんだ層となり, 層厚さは一定となり, さらに減少する。

(b) δ_1 層および ($\delta_1 + \eta$) 層の場合

δ_1 層の成長に対する時間指数は, 733 K (460°C)付近においては他の研究者とほぼ同じ値である。 773 K (500°C)における δ_1 層の成長に対する時間指数は 0.39 であり,

同じ合金層が形成される他の浸漬温度に比して小さい。長時間浸漬で $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ剥離し、全反応鉄量が $773\text{ K } (500^\circ\text{C})$ に極大を持つことを考慮し、 1800 s までの合金層剥離以前について δ_1 層の成長を検討すると、その時間指数は 0.5 であり、剥離が起った後では $33\text{ }\mu\text{m} \sim 42\text{ }\mu\text{m}$ とほぼ一定となる。この結果は Hershman⁽²⁾ の結果と一致しており、 δ_1 相の挙動は $(\delta_1 + \eta)$ 層の剥離と関係があると考えられる。

これまで $(\delta_1 + \eta)$ 層という言葉を用いてきたが、 $(\delta_1 + \eta)$ のごとき 2 相混合相は相律より出現しない⁽⁴⁰⁾。この $(\delta_1 + \eta)$ 層は X 線回折の結果 δ_1 相と η (亜鉛) 相との共存層であり、 $(\delta_1 + \eta)$ 層と δ_1 層との間には明確な層境界がなく、その成長に対する時間指数は $773\text{ K } (500^\circ\text{C})$ で 0.82 、 $783\text{ K } (510^\circ\text{C})$ で 0.77 と δ_1 層のそれより大きい。 δ_1 層を詳しく観察すると、 δ_1 層は δ_{1k} と δ_{1p} とに分けられ、 δ_{1k} 中には鉄素地／合金層界面に垂直な方向に、 δ_{1p} 中には亀甲状のすじが見られ、 δ_{1p} 中のすじは成長に際しての応力⁽¹⁾^{(17)(41) - (43)}により生成した結晶粒界の割れ目と考えられている。割れ目を生成するように成長する δ_1 が直接液体亜鉛中へ成長するとこれらの割れ目に液体亜鉛が侵入し、結果として δ_1 相と亜鉛との混合層 $(\delta_1 + \eta)$ が生成する。 δ_1 層が拡散律速によって成長するとしても、 δ_1 中に亜鉛が侵入したとすれば δ_1/η 界面が多くなり、また、亜鉛が侵入したまま固体化するので $(\delta_1 + \eta)$ 層としての厚さは δ_1 層としての厚さより厚くなる。しかも、 ζ 相の安定存在温度域は $803\text{ K } (530^\circ\text{C})$ までであるにもかかわらず、 $773\text{ K } (500^\circ\text{C})$ 以上ではめっき層中に ζ 層が存在しないことから、 $773\text{ K } (500^\circ\text{C}) \sim 793\text{ K } (520^\circ\text{C})$ においては δ_1 と亜鉛との間には平衡関係が存在しないことより δ_1 の結晶粒界はより亜鉛の侵入を受けやすいと考えられる。

$833\text{ K } (560^\circ\text{C})$ 以上の浸漬温度では、 $(\delta_1 + \eta)$ 層はほとんど認められず、 δ_1/η 界面が角ばっており、 η 層中に δ_1 結晶の小片が認められ、しかも層厚さがほとんど成長しないことから、この温度域においては亜鉛の侵入が大きく δ_1 は成長してもすぐに液体亜鉛中へ剥離すると考えられる。

合金層厚さが Fig. 2-3 に示すごとく、 $783\text{ K } (510^\circ\text{C}) \sim 793\text{ K } (520^\circ\text{C})$ 付近に極大を示すのは、この温度付近で形成される合金層は主として $(\delta_1 + \eta)$ 層であることから、次のように考察される⁽⁴⁴⁾。まず、 $(\delta_1 + \eta)$ 層を高温ほど増加させる因子 (因子 I) として、 δ_1 中への亜鉛の侵入を考え、 δ_1 中へ亜鉛が多く侵入すればそれだけ $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さが厚くなると考える。しかし、 $833\text{ K } (560^\circ\text{C})$ 以上のごとく亜鉛の侵入をうけて分裂した δ_1 が $(\delta_1 + \eta)$ 層を形成せず、亜鉛中へ浮遊・剥離する場合には $(\delta_1 + \eta)$ 層は厚くならない。つぎに、 $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さを厚くするが、その効果が高温ほど少ない因子 (因子 II) として、 ζ 相安定存在域における ζ 相の不在を考える。すなわち、 $803\text{ K } (530^\circ\text{C})$ を $\delta_1 + \text{L} \rightarrow \zeta$ 包晶反応温度とすると、この温度以下では δ_1 と亜鉛との関係は不安定であ

り、その不安定さは低温ほど大きいと考えられる。したがって、 δ_1 と亜鉛とが803 K (530℃)以下で接触した場合には δ_1 中への亜鉛の侵入能力が一定とするならば、低温で δ_1 は亜鉛の侵入を受け $(\delta_1 + \eta)$ 層が厚くなる。因子Ⅰおよび因子Ⅱと温度との関係を図示するとFig. 2—11となる。温度が低いところでは因子Ⅰの寄与が大きく、温度が高い方では因子Ⅱの寄与が大きいとすれば、中間の温度に $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さ—延いては全合金層厚さが極大を示す。

(c) Γ 層の場合

Horstmann⁽¹⁾は、linear rangeにおいて Γ 層が出現せず、parabolic rangeにおける全反応鉄量から求めた活性化エネルギーと、 Γ 層の成長から求めた活性化エネルギーが等しいことより、 Γ 層が出現しないことがlinear attackが起る原因と考えた。しかし、本研究においては全浸漬条件を通じて Γ 相が観察された。

4.2 反応鉄量

Fig. 2—4～Fig. 2—6から、合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量との和は、全反応鉄量にほぼ一致する。したがって、全反応鉄量の挙動を合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出

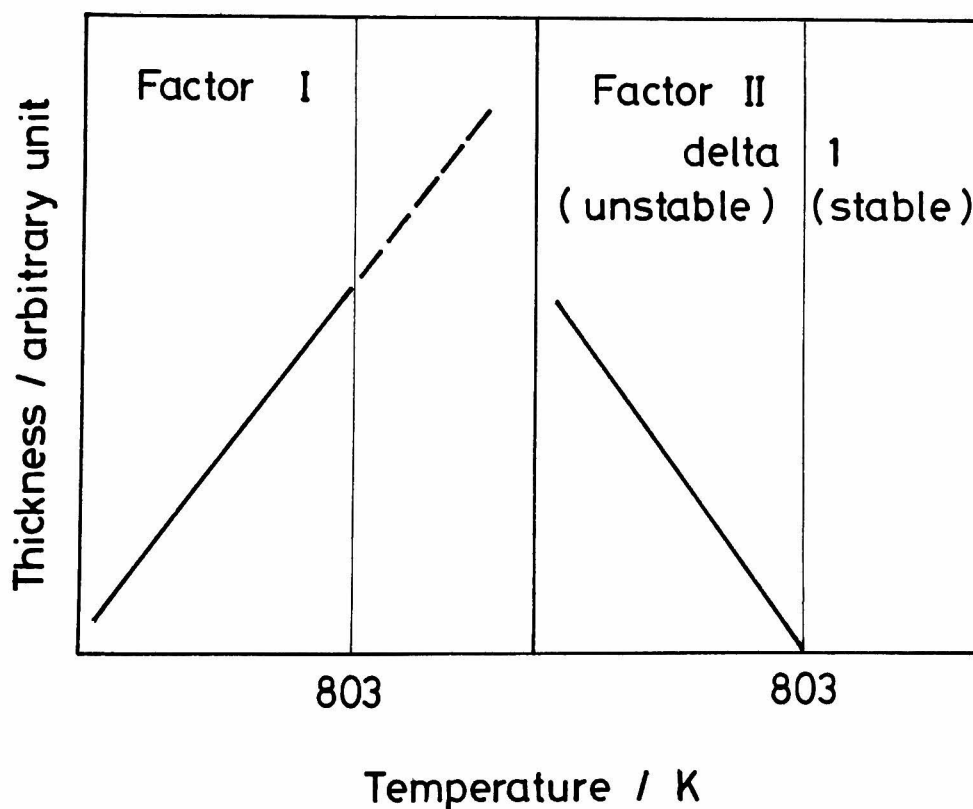


Fig. 2—11 Effect of Factors I and II on the thickness of $(\delta_1 + \eta)$. (schematic expression)

した鉄量とに分けて考察を加えていくことは妥当なことと考えられる。

Fig. 2—5 に示すごとく合金層中の鉄量の浸漬温度・浸漬時間に対する変化は、(1) 783 K (510℃) ～ 793 K (520℃) 付近にピークが存在する、(2) このピークは浸漬時間が長くなるとともに高くなるが 1200 s 以上に延びると高さが変わらない、(3) 高温になるにしたがい一定の値に収斂する、という 3 つの特徴を持っている。これらの特徴は、Fig. 2—3 と Fig. 2—5 の比較から合金層厚さの変化の特徴と対応している。先に述べた合金層厚さが 783 K (510℃) ～ 793 K (520℃) 付近にピークを示すことに対する考察から、特徴(1)は $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成されることに、特徴(2)は形成された $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ剥離すること、特徴(3)は δ_1 が亜鉛中へ剥離することに起因する。

熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の浸漬温度・浸漬時間に対する変化は、Fig. 2—6 に示すごとく、(1) 長時間浸漬において 773 K (500℃) にピークを持つ、(2) 高温浸漬における増加が大きい、という特徴がある。合金層中の鉄量に対する考察と同様の考察により、特徴(1)は $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中に剥離することに、特徴(2)は δ_1 が亜鉛中へ剥離することにより合金層中の鉄量が移行したことに起因する。ところで、合金層の剥離現象が起った後の 773 K (500℃) および 793 K (520℃) における全合金層厚さは、793 K (520℃) の場合が 60～70 μm 厚く、 δ_1 層厚さも異なることから、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の特徴(1)は $(\delta_1 + \eta)$ 層が剥離を起すことにのみ依存しているのではなく、剥離の程度にも依存する。

全反応鉄量の浸漬温度・浸漬時間に対する変化は、Fig. 2—4 に示すごとく、(1) 短時間浸漬で 793 K (520℃) にピークを持つ、(2) 長時間浸漬で 773 K (500℃) にピークを持つ、(3) 高温浸漬における増加が大きい、という特徴がある。これらの特徴のうち、特徴(1)は合金層中の鉄量の変化と対応しており、特徴(2)および(3)は熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の変化と対応している。全反応鉄量の特徴(1)および(3)についての報告は少ないが、(1)については Hershman⁽²⁾⁽³⁾の結果と、(3)については Grubitsch⁽⁵⁾の結果と一致する。特徴(2)については数多くの報文があるが、これらの報文中の Scheil⁽⁴⁵⁾の結果は、合金層中の鉄量が 773 K (500℃) にピークを持っており、しかも合金層中の鉄量が熔融亜鉛中へ溶出した鉄量より大きな値であり、本研究と異なる。彼らの実験は、ルツボの底へ鉄試料を横たえ、その上に熔融亜鉛を注入する方法で行われているため、 $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ浮遊することがなく、合金層が厚くなり、合金層中の鉄量が多くなったと考えられる。

本研究の結果、763 K (490℃) ～ 803 K (530℃) の温度域において全反応鉄量の時間指数は 1.0 とはならなかったが、753 K (480℃) 以下の温度域より大きく、793 K (520℃) においては 1.0 に近い値が得られた。したがって、この温度域では鉄と熔融亜鉛との反応が速く進行すると考えられる。本研究の結果、および Hershman⁽²⁾、Scheil⁽⁴⁵⁾の結果などから、鉄と熔融亜鉛とが 773 K (500℃) 付近において速い反応を示すことは、

平衡状態図によれば安定な ζ 相が形成されず、このため δ_1 と亜鉛とが相接して $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成され、しかも、この $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ浮遊・剥離するからである。

全反応鉄量の時間指数はTable 2—6に示すごとく803 K (530℃)～813 K (540℃)において0.7付近まで下がり、浸漬温度がさらに高くなると再び大きくなる。この高温浸漬における挙動は、 δ_1 が亜鉛中へ浮遊することが可能な条件下で行われた Grubitsch⁽⁵⁾の実験結果と一致しており、また、この温度域における溶融亜鉛中へ溶出した鉄量から求めた見かけの活性化エネルギー148 kJ·mol⁻¹は菱輪ら⁽⁴⁶⁾の実験結果と一致する。多くの研究者は、この温度域において放物線則を報告しているが、用いた亜鉛浴の鉄濃度が本研究と異なることが原因と考えられる。

第5節 要 約

純鉄を713 K (440℃)～873 K (600℃)の温度域において60 s～6000 s間純亜鉛浴に浸漬して鉄と亜鉛とを反応させ、形成された合金層の組織を観察し、その厚さを測定した。さらに、各種の反応鉄量を測定した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 763 K (490℃)以下においては、鉄鋼の溶融亜鉛めっきと類似の組織が形成され、 δ_1 層厚さおよび全合金層厚さは浸漬時間が長くなるとともに厚くなるが、 ζ 相は δ_1 相に変化するためにその厚さが減少する。また、 ζ は763 K (490℃)においては浸漬時間が長くなると層として形成されなくなる。

(2) 773 K (500℃)～813 K (540℃)においては、鉄素地上に Γ 、 δ_1 、 $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成され、773 K (500℃)～793 K (520℃)においては $(\delta_1 + \eta)$ 層が浸漬時間が長くなると亜鉛中へ剥離する。この $(\delta_1 + \eta)$ 層は、 δ_1 相が液体亜鉛中へ成長する際に亜鉛が結晶粒界に侵入してできた層であり、成長速度が速く、このため全合金層厚さと浸漬時間との関係は793 K (520℃)付近にピークを示す。また、Fe—Zn系平衡状態図では803 K (530℃)まで安定と考えられる ζ 相は、773 K (500℃)以上の温度においては形成されない。

(3) 833 K (560℃)以上においては、鉄素地上に Γ 層および δ_1 層が形成され、 δ_1 層は亜鉛の侵入をうけて小結晶片となり、この小結晶片は亜鉛中へ剥離する。このため全合金層厚さは一定となる。

(4) 全合金層厚さと浸漬温度との関係は、合金層中の鉄量と浸漬温度との関係と同じ傾向を示し、793 K (520℃)付近にピークを示し、高浸漬温度では一定の値に収斂する。

(5) 全反応鉄量の浸漬温度に対する変化は、1200 sまでの浸漬時間においては合金層中の鉄量の変化と対応して793 K (520℃)付近にピークを示す。短時間浸漬において全反応鉄量が793 K (520℃)にピークを示すのは、この温度で $(\delta_1 + \eta)$ 層が厚く形成されるため

である。1200 s以上の浸漬時間において全反応鉄量は、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の変化と対応して773 K (500℃) 付近にピークを示す。長時間浸漬で773 K (500℃) にピークを示すのは、($\delta_1 + \eta$) 層が亜鉛中へ剥離し、剥離の程度が浸漬温度により異なるためである。また、全反応鉄量の浸漬時間依存性がこの773 K (500℃) ～793 K (520℃) の温度域で大きくなるが、これは安定に存在するはずの δ 相が形成されず、($\delta_1 + \eta$) 層が形成され、この($\delta_1 + \eta$) 層が亜鉛中へ剥離することに起因する。

(6) 813 K (540℃) 以上の浸漬温度においては、 δ_1 層が亜鉛中に剥離するために熔融亜鉛中へ溶出した鉄量が多くなり、延いては全反応鉄量が大きくなり、その時間指数は0.5より大きく放物線則は成り立たない。熔融亜鉛中へ溶出した鉄量から求めた見かけの活性化エネルギーは、148 kJ·mol⁻¹であった。

本章の参考文献

- (1) D. Horstmann and F. K. Peters: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 75.
- (2) A. A. Hershman: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (3) A. A. Hershman: "Proc. of 8th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- (4) D. Horstmann and F. K. Peters: Arch. Eisenhüttenw., **40** (1969), 621.
- (5) H. Grubitsch: Stahl und Eisen, **67** (1937), 819.
- (6) D. H. Rowland: Trans. ASM, **40** (1948), 983.
- (7) D. J. Blickwede: J. of Metals, **5** (1953), 807.
- (8) D. Horstmann: "Proc. of 4th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1957), 29.
- (9) H. Bablik, F. Götzl and E. Nell: Metall., **11** (1957), 649.
- (10) C. Allen: PhD thesis, University of London, (1963).
- (11) K. Slivkov, S. Popov and I. Sedloev: Mashinostroenie, **12** (1963), 23.
- (12) F. Stricker and D. Horstmann: Stahl und Eisen, **83** (1963), 1640.
- (13) O. Caloni, A. Ferrari and F. Gatto: Stahl und Eisen, **85** (1965), 1269.
- (14) F. Sjoukes: Met. Finish. J., **17** (1971), 238.
- (15) 大西正己, 若松良徳, 福本弘一, 相良 学: 日本金属学会誌, **36** (1972), 150.
- (16) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans. Japan Inst. Met., **15** (1974), 331.
- (17) N. R. Short and J. Mackowiak: Met. Sci., **9** (1975), 496.
- (18) G. J. Harvey: J. Aust. Inst. Metals, **7** (1962), 17.
- (19) C. Allen and J. Mackowiak: Corr. Sci., **3** (1963), 87.
- (20) P. J. Gellings: Corr. Sci., **14** (1974), 507.
- (21) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42** (1978), 136.
- (22) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1974), 705.
- (23) N. R. Short and J. Mackowiak: International Metals Reviews, **24** (1979), 1.
- (24) H. Bablik: "Galvanizing hot dip", E. and F. N. Spon. Ltd., (1950).
- (25) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co., New York, (1965), 433.
- (26) R. Drewitt: Anticorr. Methods Mater., **16** (1969), 11.
- (27) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, **37** (1973), 724.

- (28) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: *Z. Metallkde.*, **65** (1974), 656.
- (29) J. Schramm: *Z. Metallkde.*, **30** (1938), 122.
- (30) F. Halla, R. Weil and F. Götzl: *Z. Metallkde.*, **31** (1939), 112.
- (31) P. J. Brown: *Acta Cryst.*, **15** (1962), 608.
- (32) 小西三郎：金属表面技術, **14** (1963), 361.
- (33) 日本分析化学会編：“分析化学便覧”，丸善，(1967), 285.
- (34) 日本規格協会編：“JIS ハンドブック鉄鋼”，(1977), 242.
- (35) J. Schramm: *Z. Metallkde.*, **29** (1937), 222.
- (36) M. Ghoniem and K. Löhberg: *Metall.*, **26** (1972), 1026.
- (37) W. N. Brown: PhD thesis, University of London, (1977).
- (38) J. Mackowiak and N. R. Short: *Met. Sci.*, **11** (1977), 517.
- (39) P. J. Gellings, G. Gierman, D. Koster and J. Kuit: *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 70.
- (40) 久松敬弘：“表面处理”，新制金属講座新版材料編，日本金属学会，(1973), 18.
- (41) G. D. S. Price and J. A. Charles: *JISI*, **211** (1973), 871.
- (42) 三吉康彦，門 智，乙黒靖男，三井田陞：防食技術, **24** (1975), 169.
- (43) R. Aubell, M. A. Ghoniem and K. Löhberg: *Metall.*, **26** (1972), 898.
- (44) 古賀秀人，内山休男，土田耕助：鉄と鋼, **68** (1982), 113.
- (45) E. Scheil and H. Wurst: *Z. Metallkde.*, **29** (1937), 224.
- (46) 蓑輪 普，小坂岑雄：鉄と鋼, **50** (1964), 1242.

第 3 章 純鉄と鉄含有亜鉛との反応

第3章 純鉄と鉄含有亜鉛との反応

第1節 本章の目的

鉄と熔融亜鉛とを反応させると、反応温度により反応速度が変化する。すなわち、全反応鉄量は $763\text{ K } (490^{\circ}\text{C})$ 以下および $803\text{ K } (530^{\circ}\text{C})$ 以上の温度域では、浸漬時間の増加とともに放物線則にしたがって増加し、中間の温度域においては直線則にしたがって増加するといわれている。ところが、 $803\text{ K } (530^{\circ}\text{C})$ 以上の温度域において純鉄と純亜鉛とを反応させた場合には放物線則が成立しないことが報告され、また、放物線則が成り立つ場合に大きくばらついた速度定数が報告されている^{(1)~(15)}。このように、 $803\text{ K } (530^{\circ}\text{C})$ 以上においては研究者によりFe—Zn間反応について異なった速度論が得られているが、この違いは使用した亜鉛浴中の鉄濃度が研究者により異なることから、亜鉛浴中の鉄が原因と考えられる⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、このことを確認するために、飽和量以上の鉄を含む亜鉛浴に純鉄試片を 1200 s 浸漬して全反応鉄量の浸漬温度に対する変化を研究した。得られた結果を純亜鉛浴を用いた場合の結果⁽¹⁾⁽²⁾と併せてFig. 3—1に示す。純亜鉛浴を用いた場合の全反応鉄量は、 $813\text{ K } (540^{\circ}\text{C})$ までの浸漬温度においては鉄飽和亜鉛浴を用いた場合の全反応鉄量とほぼ同じ値であるが、 $833\text{ K } (560^{\circ}\text{C})$ 以上の浸漬温度においては大きく異なる。また、合金層中の鉄量は、一般に鉄飽和亜鉛浴を用いた場合が多く、 $833\text{ K } (560^{\circ}\text{C})$ 以上では純亜鉛浴を用いた場合が $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度なのに比して鉄飽和亜鉛浴を用いた場合には $80\sim90\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ である。この結果から、 $803\text{ K } (530^{\circ}\text{C})$ 以上の温度におけるFe—Zn間反応の速度論に対して異なった結果が報告されている原因は亜鉛浴中の鉄と考えられる。

ところで、純亜鉛を用いた場合と鉄飽和亜鉛浴を用いた場合とで全反応鉄量に大きな差が出現するにもかかわらず、亜鉛浴中の鉄濃度が、Fe—Zn間反応に及ぼす影響を系統的に検討した報告はほとんど見られない。そこで、本研究においては、鉄鋼の熔融亜鉛めっきの実操業温度として $733\text{ K } (460^{\circ}\text{C})$ 、全反応鉄量が長時間浸漬でピークを示す $773\text{ K } (500^{\circ}\text{C})$ 、Fig. 3—1で全反応鉄量がピークを示す $793\text{ K } (520^{\circ}\text{C})$ 、および浴中铁の影響が最大である $873\text{ K } (600^{\circ}\text{C})$ について純亜鉛浴から鉄飽和亜鉛浴にいたる種々の水準の鉄を含む亜鉛浴を用いて純鉄を浸漬し、純鉄と純亜鉛との反応について得られた第2章の実験結果と比較することにより、Fe—Zn間反応に及ぼす亜鉛浴中の鉄濃度の影響を検討することとした。

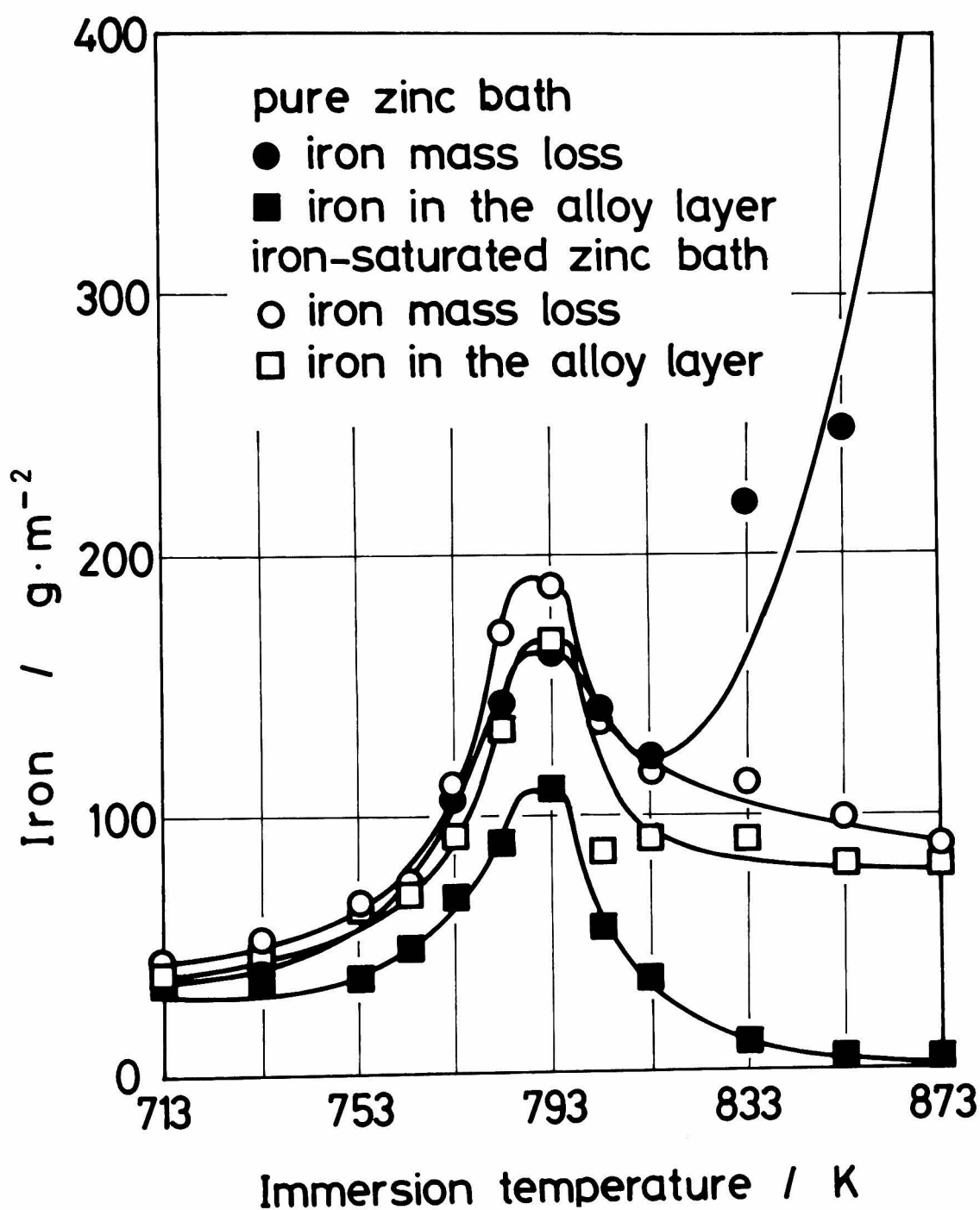


Fig. 3 — 1 Relation between the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for the pure and iron-saturated zinc baths. Immersion time is 1200 s.

第2節 実験方法

2.1 供試料

実験に供した純鉄試料は第2章と同じ試料であり，試料作製方法，実験方法などは第2章第2節2.1において詳述したので，ここでは概略を述べるにとどめる。

Table 3—1 に示す組成を有する電解鉄を高周波真空溶解して金型に鋳込み，機械加工により一端に $\phi 4\text{ mm}$ の小孔をあけた $\phi 2.53\text{ mm}$ ，厚さ 2 mm の円板を切り出し，表面を鏡面に仕上げ，真空中で 1223 K (950°C) に1時間保持後炉冷した。熱処理後の試料表面を再度鏡面に仕上げ，トリクレンで脱脂して浸漬に供した。

Table 3—1 Chemical composition of electrolytic iron (mass %).

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu
mass %	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004

2.2 鉄含有亜鉛浴の調製

種々の水準の鉄を含む亜鉛浴は，JIS規格の最純亜鉛地金に所定濃度の純鉄粉（999 mass %，100 mesh）を加え， 773 K (500°C)， 923 K (650°C) に保持したのち，使用温度に48時間保持することにより作製した。各々の浴を十分攪拌したのち，その一部を石英管にて採取し，JIS H 1111 亜鉛地金分析法⁽¹⁶⁾に準拠して比色分析を行い，浴の鉄濃度を決定した。この結果を Table 3—2 に示す。表中には浸漬温度における熔融亜鉛中の鉄の溶解度およびこれに対する浴中铁の相対濃度も示した。最近，Fe—Zn系の新しい平衡状態図が報告されているが^{(17)~(19)}，熔融亜鉛中の鉄の溶解度については報告されていないので，各浸漬温度における鉄の溶解度は Hansen の Fe—Zn 系平衡状態図⁽²⁰⁾より引用した。あらかじめ作製された上記各鉄濃度の試料を切断し，断面について組織観察を行った結果， 733 K (460°C) および 773 K (500°C) 浸漬用の鉄飽和浴については δ_1 結晶が観察され，鉄が飽和量以上含まれることが分った。 793 K (520°C) 浸漬用の鉄飽和浴にも僅かながら粒子が観察されたが，粒が小さく硬度測定により組織を決定することはできなかった。また，鉄未飽和浴の場合にはいずれの浸漬温度の場合にも粒子を観察できなかった。

773 K (500°C) においては，第2章で示したとおりめっき層中に δ 層は形成されないが， 773 K (500°C) 浸漬用の鉄飽和浴には δ 結晶が存在する。第1章で述べたごとく，液体亜鉛中では 803 K (530°C) まで δ 相が安定であり⁽²¹⁾， 773 K (500°C) 浸漬用

の鉄飽和浴は鉄を溶し込むために 773 K (500℃) に 72 時間保持されたことから、 ζ 結晶が晶出したと考えられる。

Table 3-2 Concentration of iron in the zinc bath
(mass %), relative concentration (%)
and solubility of iron in molten zinc (mass %).

Temperature (K)	Iron concentration	Relative concentration	Solubility
733	0.02	40	0.05
	0.08	160	
	0.16	320	
773	0.08	56	0.14
	0.11	79	
	0.20	143	
793	0.08	38	0.21
	0.11	52	
	0.22	105	
873	0.06	9	0.70
	0.30	43	
	0.60	86	
	1.40	200	

2.3 反応条件

試料浸漬方法は、第2章第2節の実験方法で述べたとおりである。亜鉛浴には本節2.2項で調製した各鉄濃度の亜鉛浴を用いた。浸漬温度は733 K (460℃), 773 K (500℃), 793 K (520℃) および873 K (600℃) で、浸漬時間は300 s ~ 6000 s (793 K (520℃) については120 s ~ 6000 s) の範囲内で6水準を採択した。

2.4 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法

合金層厚さ、全反応鉄量および合金層中の鉄量の測定方法は、第2章第2節の実験方法で述べたとおりである。

第2章の実験結果から、測定された全反応鉄量は各々独立に求められた合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量との和にはほぼ等しい。そこで、本実験では全反応鉄量から合金層中の鉄量を差し引いて溶融亜鉛中へ溶出した鉄量とした。

第3節 実験結果

各種の鉄含有亜鉛浴へ純鉄試料を浸漬させた場合に得られた結果を、733 K (460℃) 浸漬、773 K (500℃) 浸漬および873 K (600℃) 浸漬に分けて述べる。また、773 K (500℃) 浸漬の項では793 K (520℃) 浸漬についても言及する。

3.1 浸漬温度733 K (460℃) の場合

浸漬温度733 K (460℃) において鉄含有亜鉛浴に純鉄を浸漬した場合に形成される合金層の一例として Photo. 3-1(a)に0.16 mass % Fe-Zn浴、6000 s 浸漬によって形成された合金層を示す。比較のために同温度で純亜鉛浴に純鉄を同時間浸漬した場合に形成された合金層を Photo. 3-1(b)に示す。鉄含有亜鉛浴を用いた場合に形成される合金層は、Photo. 3-1(a)に示すごとく、鉄素地側から順に Γ 層、 δ_1 層および ζ 層よりなり、純亜鉛浴を用いた場合に形成される合金層と同じ種類・同じ順序である。また、いずれの鉄含有亜鉛浴を用いた場合も、 ζ/δ_1 界面は浸漬時間が長くなるにつれて純亜鉛浴を用いた場合と同様に波うち、 ζ 相が δ_1 相に侵食されているかのごとき組織を呈する。 ζ 層は、0.02 mass % Fe-Zn浴を用いた場合には6000 s 浸漬において Photo. 3-1(b)に示す純亜鉛浴を用いた場合と同様に結晶が一行に並んだ組織を示すが、他の鉄含有亜鉛浴を用いた場合には柱状晶が η 層中へ突出している。

各鉄濃度の亜鉛浴を用いた場合の全合金層厚さと浸漬時間との関係をFig.3-2に示す。全合金層厚さは、鉄含有亜鉛浴を用いた場合が一般に純亜鉛浴を用いた場合より厚い。 δ_1 層厚さは、いずれの鉄濃度亜鉛浴を用いた場合でも差はない。 ζ 層厚さは、いずれの鉄濃度亜鉛浴の場合にも複雑に変化する。

各鉄濃度の亜鉛浴を用いた場合の全反応鉄量および合金層中の鉄量と浸漬時間との関係をFigs. 3-3および3-4に示す。全反応鉄量は、いずれの鉄濃度亜鉛浴を用いた場合にもほとんど差異はなく、亜鉛浴中の鉄濃度にほとんど依存しない。合金層中の鉄量は、3000 s および6000 s 浸漬においては鉄含有亜鉛浴を用いた場合が純亜鉛浴を用いた場合より多い。逆に、亜鉛浴中へ溶出した鉄量は純亜鉛浴を用いた場合が多く、しかも、浸漬時間が長くなるにつれて増加するのに比して、鉄含有亜鉛浴を用いた場合には少なく、かつ浸漬時間が長くなってもほとんど増加しない。

各鉄濃度亜鉛浴について、全合金層厚さおよび反応鉄量と浸漬時間との関係をFig.3-2～Fig.3-4から整理してTable 3-3に示す。表中には δ_1 層厚さおよび溶融亜鉛中へ溶出した鉄量についても整理して記した。全合金層厚さおよび δ_1 層厚さの成長に対する時間指数は、いずれの鉄濃度亜鉛浴を用いた場合にも大きな差はない。合金層中の鉄量の増加に対する時間指数は、僅かではあるが鉄含有亜鉛浴を用いた場合が大きい。

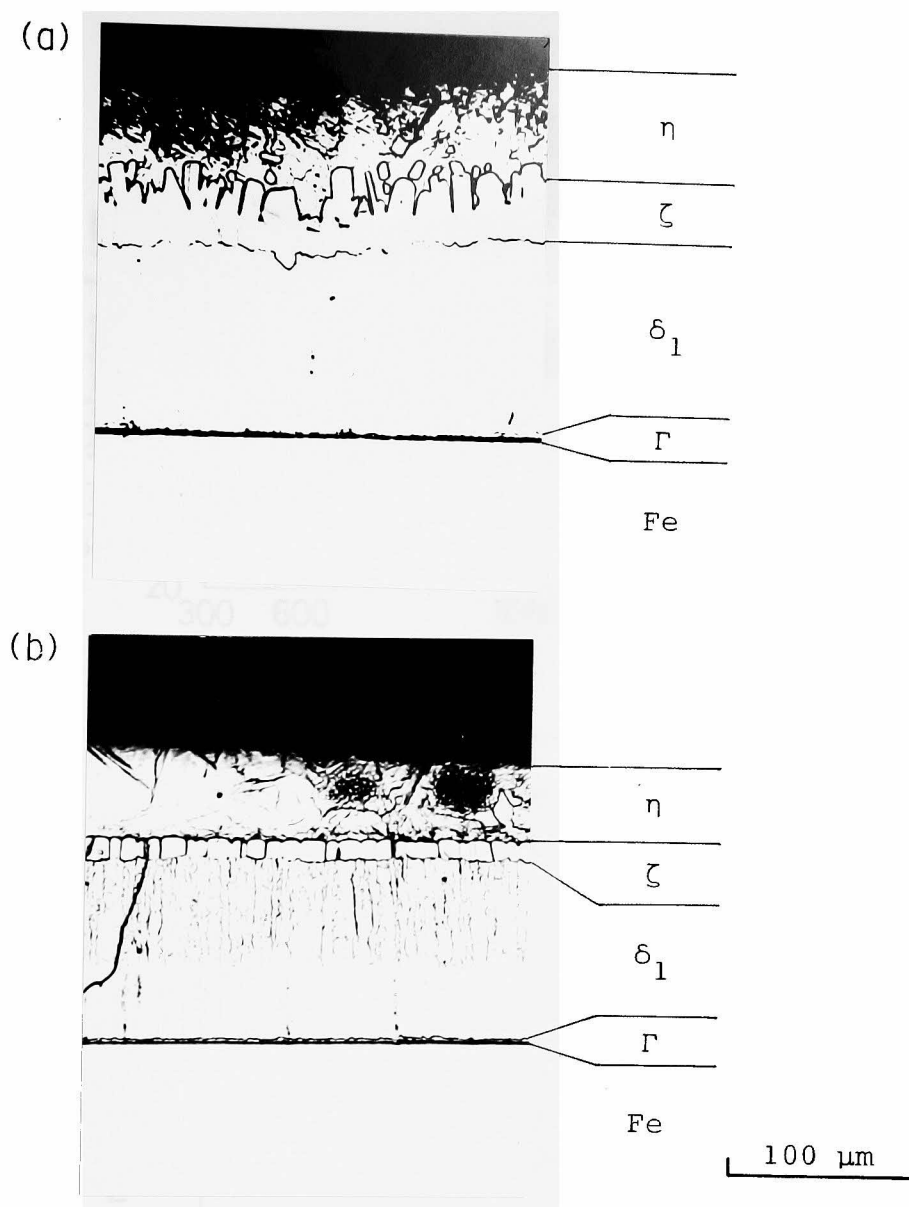


Photo. 3—1 Structures of the alloy layer formed on pure iron immersed into (a) the 0.16 mass % Fe—Zn bath and (b) the pure zinc bath at 733 K for 6000 s.

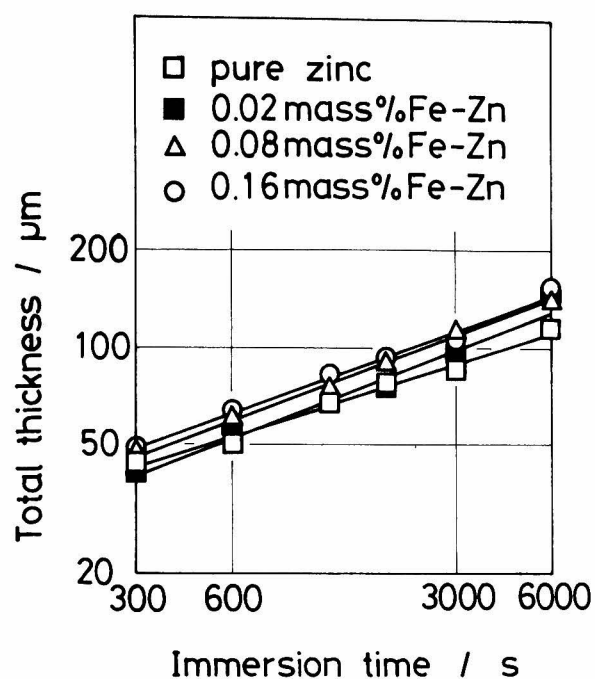


Fig. 3 — 2 Relation between the total thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 733 K.

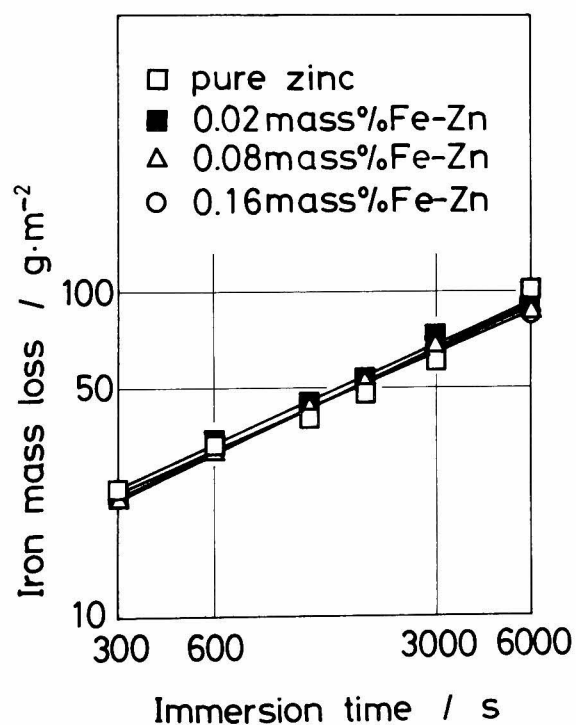


Fig. 3 — 3 Relation between iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 733 K.

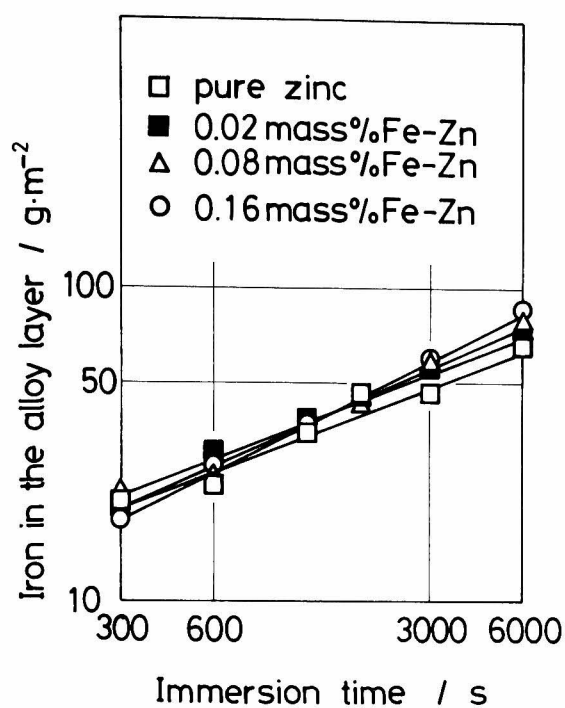


Fig. 3 — 4 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths.
Immersion temperature is 733 K.

Table 3 — 3 Experimental form of the expression for the variation of the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and the alloy layer thickness (μm) with immersion time (s). Immersion temperature is 733 K.

Bath	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness	Delta l thickness
pure zinc	$1.644 t^{0.46}$	$1.973 t^{0.40}$	$0.133 t^{0.66}$	$6.986 t^{0.32}$	$0.401 t^{0.64}$
0.02% Fe	$1.811 t^{0.45}$	$1.877 t^{0.42}$	$0.780 t^{0.27}$	$4.357 t^{0.39}$	$0.555 t^{0.61}$
0.08% Fe	$1.697 t^{0.46}$	$1.476 t^{0.45}$	—	$4.867 t^{0.39}$	$0.359 t^{0.66}$
0.16% Fe	$2.008 t^{0.44}$	$1.000 t^{0.51}$	—	$6.102 t^{0.36}$	$0.381 t^{0.66}$

Range of immersion time (s) : (300—6000)

— : not determined

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

3.2 浸漬温度 773 K (500℃) の場合

浸漬温度 773 K (500℃) において鉄含有亜鉛浴に純鉄を浸漬した場合に形成される合金層の一例として Photo. 3-2(a)に 0.20 mass % Fe-Zn 浴, 6000 s 浸漬によって形成された合金層を示す。比較のために, 同温度で純亜鉛浴に純鉄を同時間浸漬した場合に形成された合金層を Photo. 3-2(b)に示す。鉄含有亜鉛浴を用いた場合に形成される合金層は, Photo. 3-2(a)より純亜鉛浴を用いた場合と同じで, 鉄素地側より Γ 層, δ_1 層および $(\delta_1 + \eta)$ 層の順であり, $(\delta_1 + \eta)$ は浸漬時間が長くなると亜鉛中へ浮遊・剥離する。Photo. 3-2(a)で η 層中に浮遊している粒子は, 本章第 2 節 2.2 項で述べた浴作製時より存在する結晶である。

Fig.3-5に各鉄濃度亜鉛浴における全合金層厚さと浸漬時間との関係を示す。鉄含有亜鉛浴を用いた場合, 全合金層厚さは浸漬時間が 1800 s までは浸漬時間が長くなるとともに増加し, 浸漬時間が 1800 s 以上になると, $(\delta_1 + \eta)$ 層が亜鉛中へ剥離するために複雑に変化する。この全合金層厚さの浸漬時間に対する変化は, $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さの浸漬時間に対する変化と同じである。 δ_1 層厚さは, 浸漬時間とともに複雑に変化する。

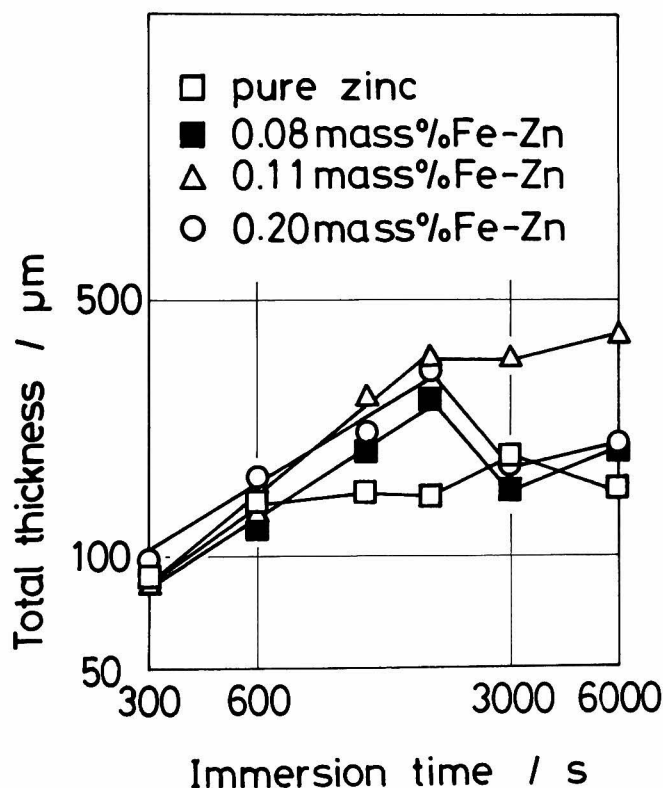


Fig. 3-5 Relation between the total thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 773 K.

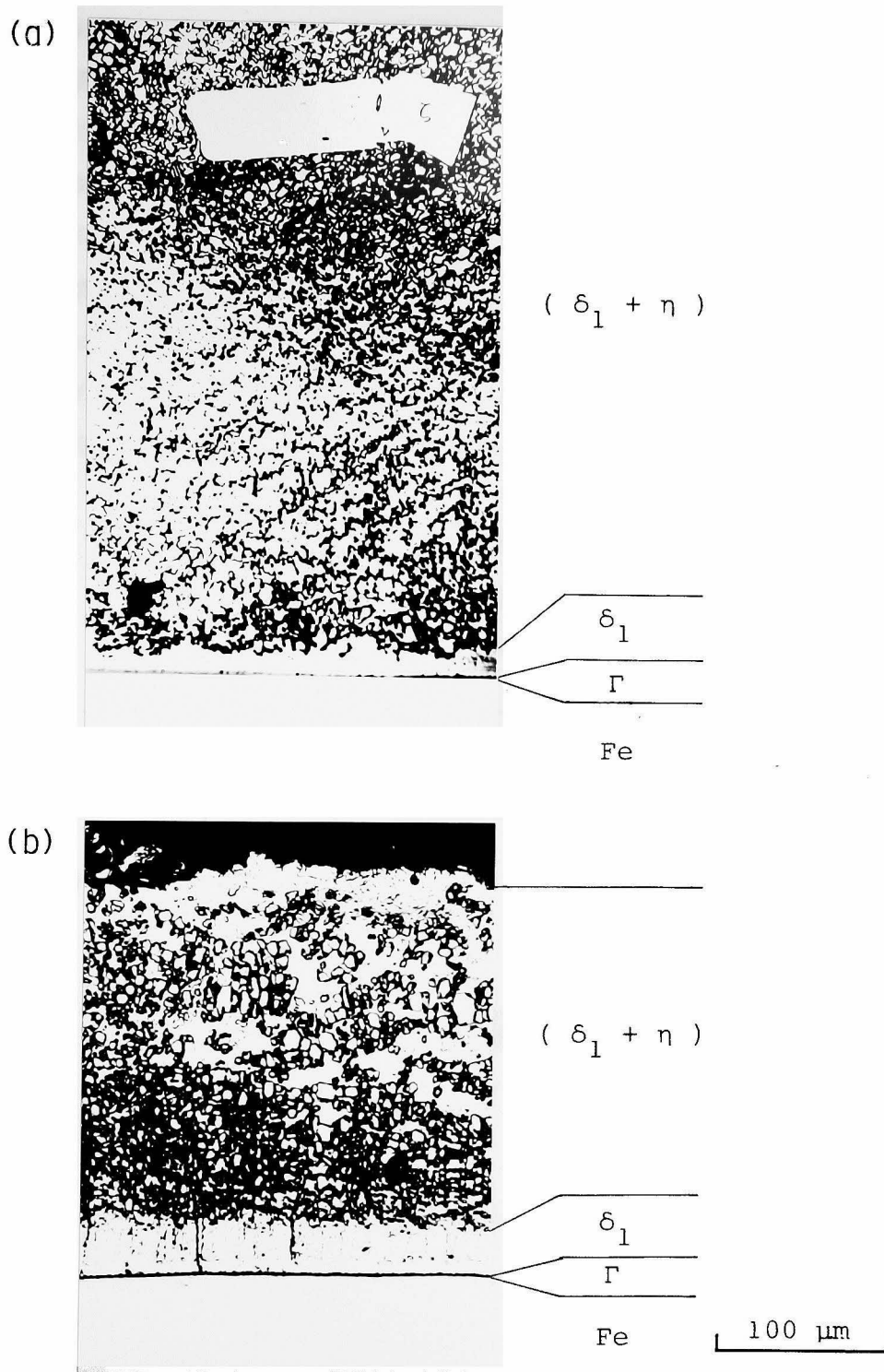


Photo. 3—2 Structures of the alloy layer formed on pure iron immersed into (a) the 0.20 mass % Fe—Zn bath and (b) the pure zinc bath at 773 K for 6000 s.

各鉄濃度亜鉛浴における全反応鉄量と浸漬時間との関係を Fig.3 — 6 に示す。全反応鉄量は、亜鉛浴中の鉄濃度が変化してもほぼ同じ値である。合金層中の鉄量の変化は、Fig. 3 — 5 に示す全合金層厚さの変化と同様に、合金層の剥離が起るまでは浸漬時間とともに増加し、合金層剥離以降は複雑に変化する。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は、合金層が剥離するまでは純亜鉛浴の場合が鉄含有亜鉛浴を用いた場合よりも多いが、剥離開始後は複雑な変化を示す。以上述べた関係を各鉄濃度亜鉛浴について整理して Table 3 — 4 に示す。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の変化は複雑であるが、整理すると表のごとくなる。全反応鉄量に対する時間指数は、いずれの亜鉛浴を用いた場合でもほぼ同じ値を示すが、合金層厚さ、合金層中の鉄量および溶融亜鉛中へ溶出した鉄量に対する時間指数は亜鉛浴により差がある。

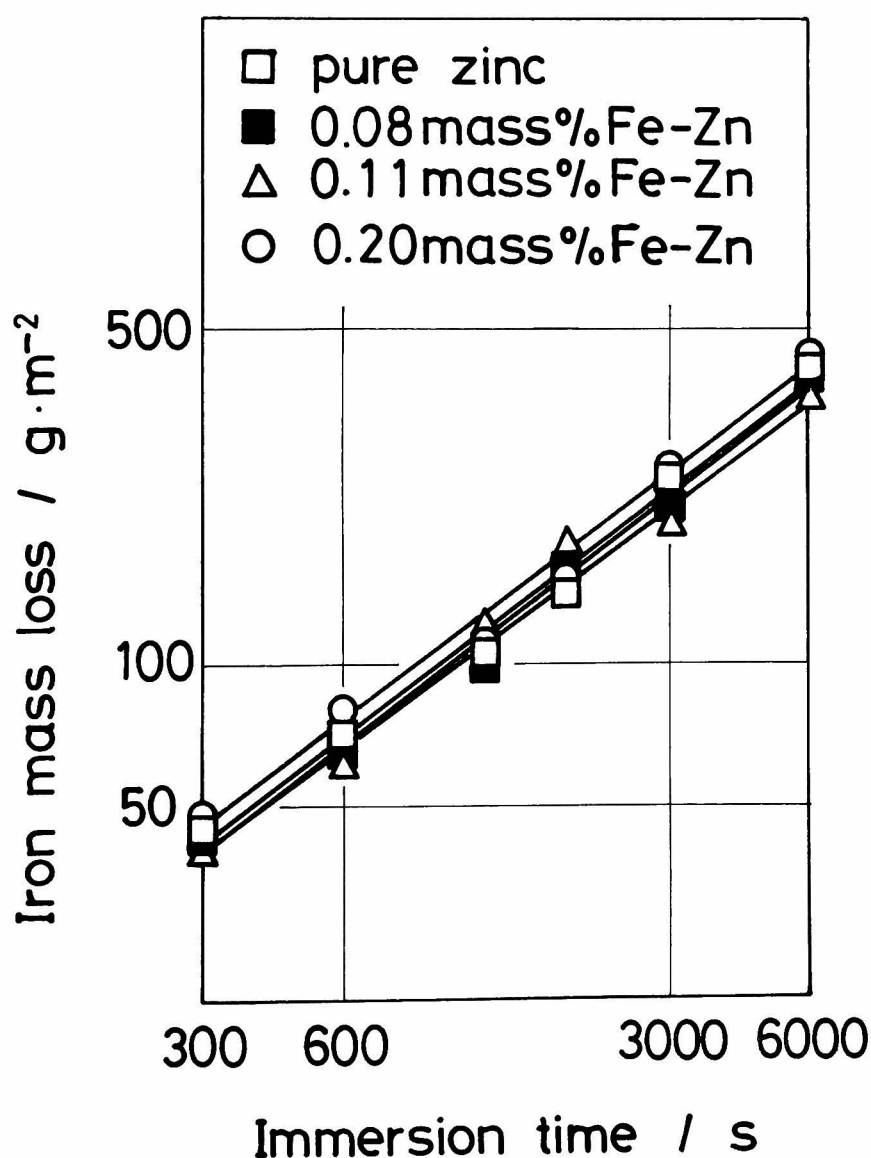


Fig. 3 — 6 Relation between iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 773 K.

Table 3 — 4 Experimental form of the expression for the variation
of the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
and the alloy layer thickness (μm) with immersion
time (s). Immersion temperature is 773 K.

Bath	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness
pure zinc	$0.559 t^{0.75}$	$0.453 t^{0.73*1}$	$0.0121 t^{1.16}$	$1.504 t^{0.76*2}$
0.08% Fe	$0.548 t^{0.75}$	$1.068 t^{0.62*3}$	$0.0016 t^{1.39}$	$1.875 t^{0.66}$
0.11% Fe	$0.611 t^{0.73}$	$0.405 t^{0.77*3}$	$0.0031 t^{1.30}$	$0.970 t^{0.79}$
0.20% Fe	$0.673 t^{0.74}$	$2.400 t^{0.51*4}$	$0.0005 t^{1.56}$	$2.710 t^{0.63}$

Range of immersion time (s):

*1 : (60—1200), *2 : (60—600), *3 : (300—1200),

*4 : (300—1800), no mark : (300—6000)

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

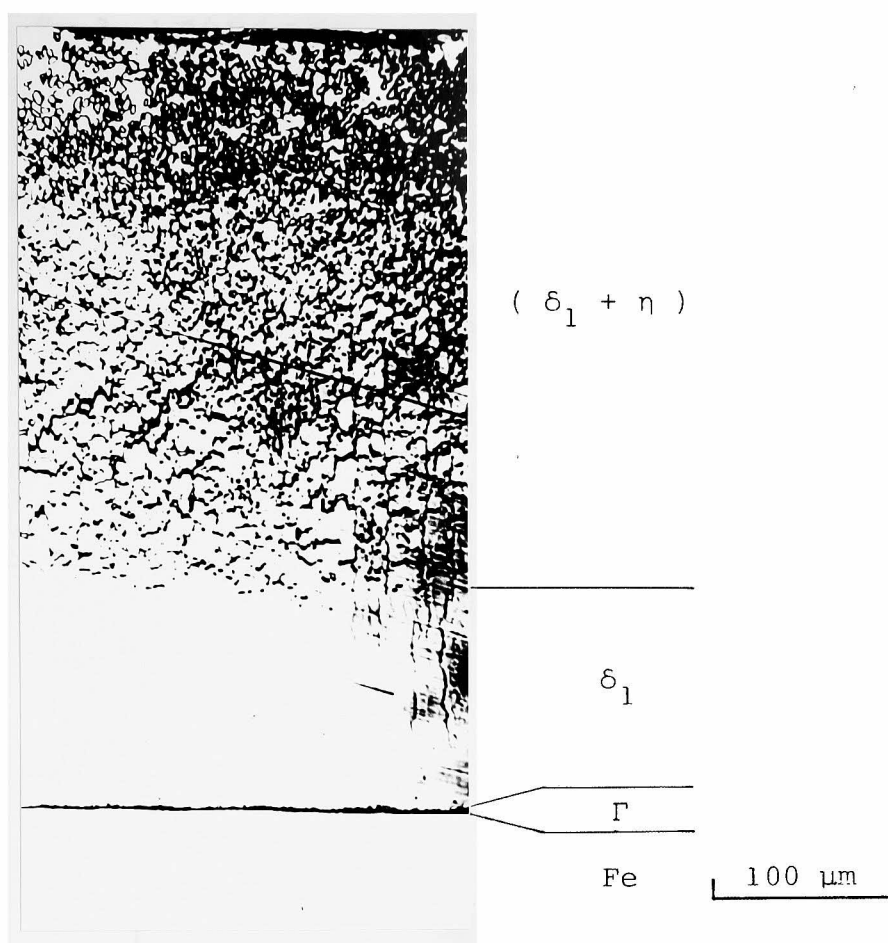


Photo. 3—3 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the 0.22 mass % Fe—Zn bath at 793 K for 1200 s.

さらに, Fig. 3-1 で全反応鉄量がピークを示す 793 K (520 °C) について亜鉛浴中の鉄濃度が合金層の成長および反応鉄量に及ぼす影響を研究した。得られた結果を Photo.3-3, Figs. 3-7 ~ 3-9, および Table 3-5 に示す。鉄含有亜鉛浴を用いた場合に形成される合金層の種類と順序は, 純亜鉛浴を用いた場合と同じである。合金層が剥離を起すまで, および剥離を起した後の合金層厚さは, いずれも鉄含有亜鉛浴を用いた場合が純亜鉛浴を用いた場合

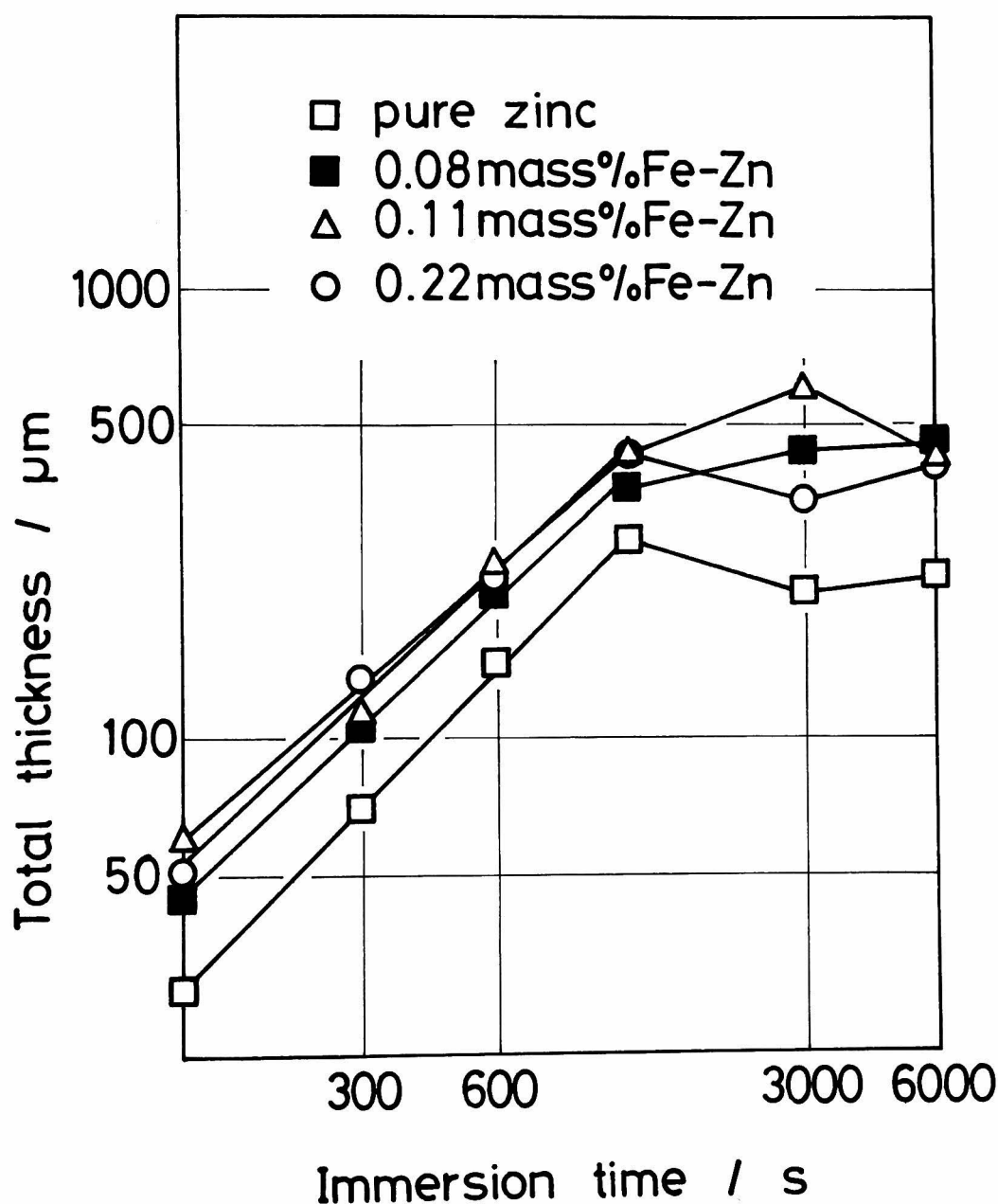


Fig. 3-7 Relation between the total thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 793 K.

より厚い。全反応鉄量は、いずれの鉄濃度亜鉛浴を用いた場合にもほぼ同じ浸漬時間依存性を示し、合金層の剥離が起ったあとは増加速度がゆるやかになる。合金層中の鉄量は、鉄含有亜鉛浴を用いた場合の全合金層厚さが純亜鉛浴を用いた場合より厚いことと対応して、鉄含有亜鉛浴を用いた場合の方が純亜鉛浴を用いた場合より多く、合金層が剥離を起すまでは亜鉛浴中の鉄濃度が多いほど多い。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は、浸漬時間に対して複雑な挙動を示すが、一般に純亜鉛浴を用いた場合の方が鉄含有亜鉛浴を用いた場合より多い。

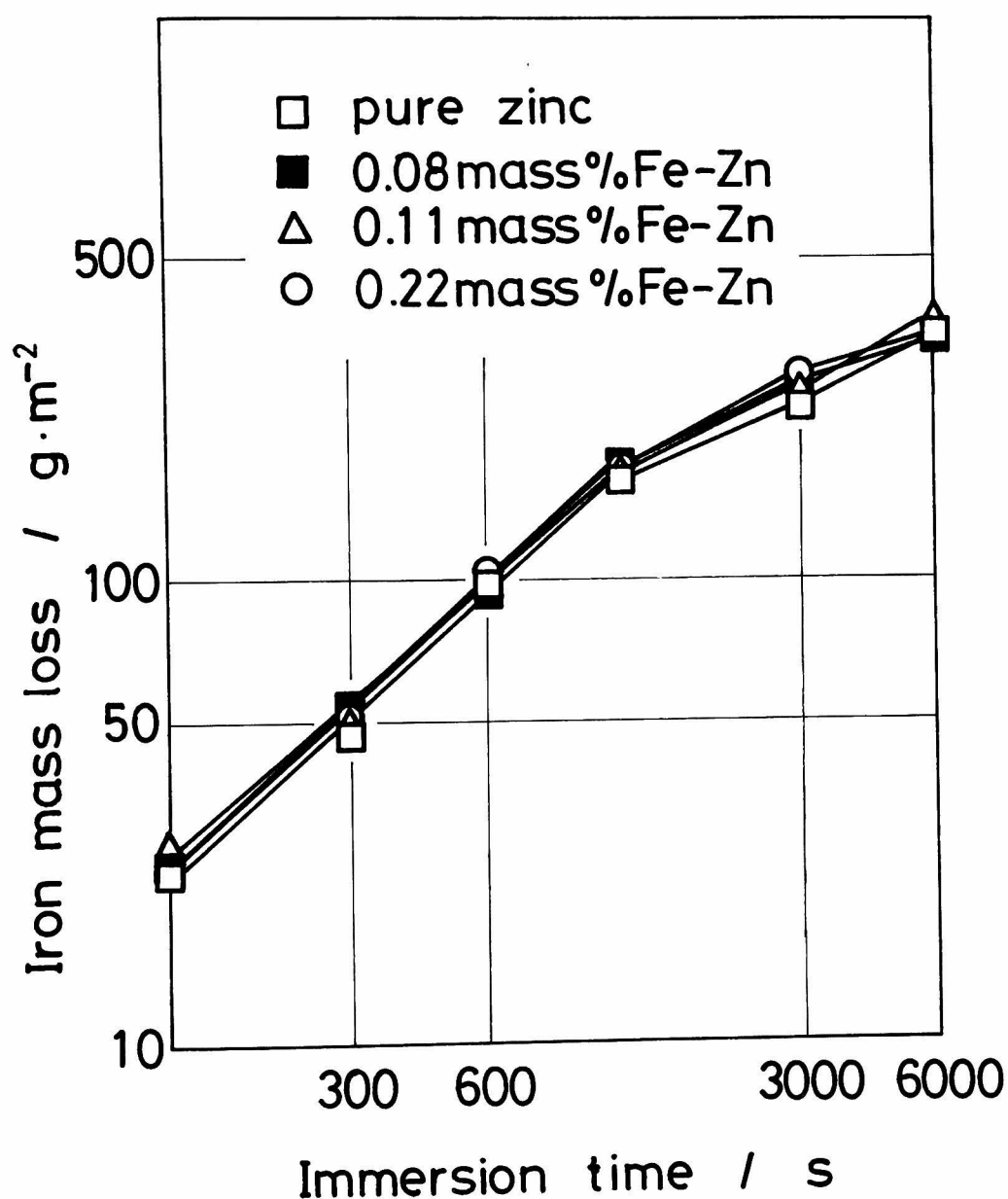


Fig. 3—8 Relation between iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 793 K.

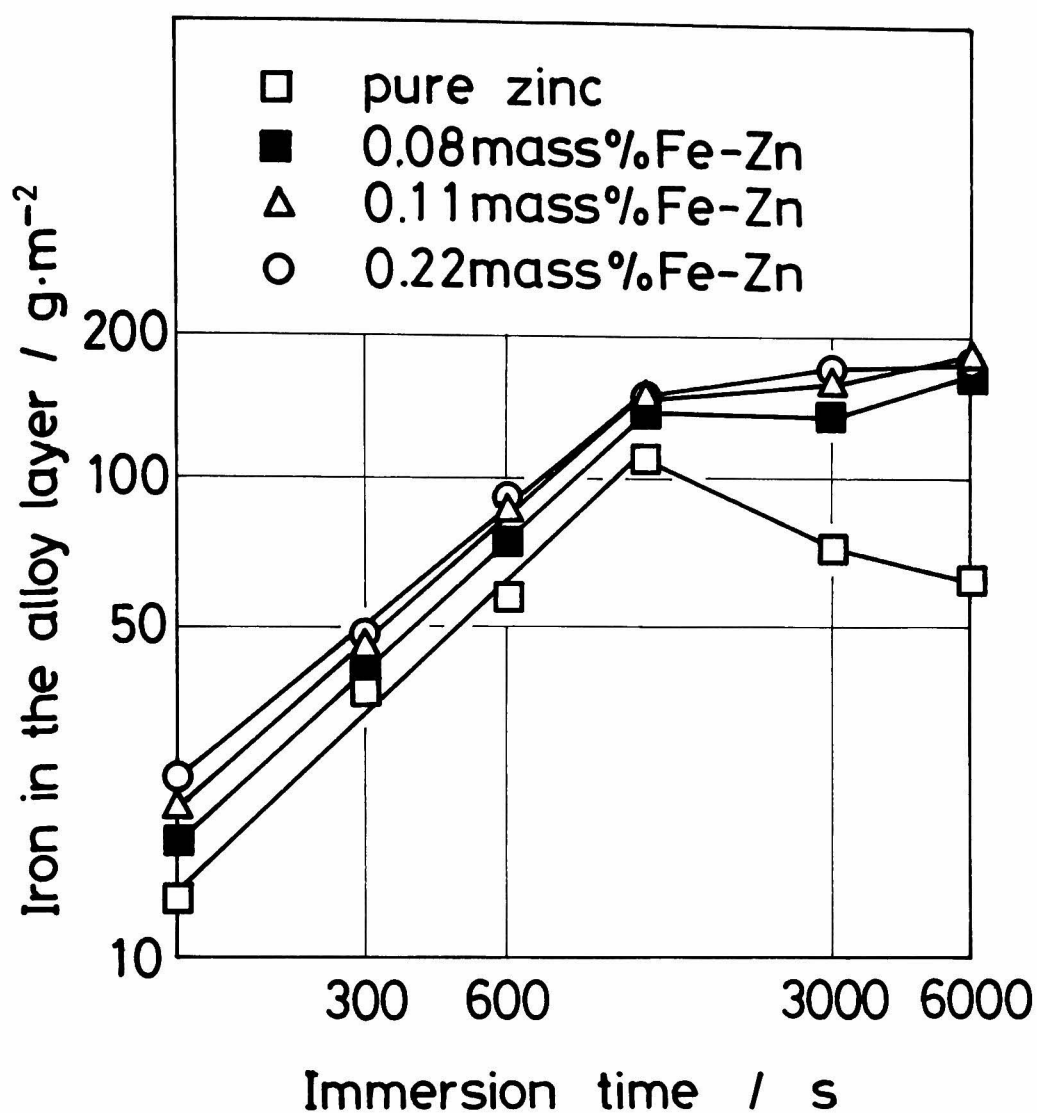


Fig. 3 — 9 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 793 K.

Table 3 — 5 Experimental form of the expression for the variation of the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and the alloy layer thickness (μm) with immersion time (s). Immersion temperature is 793 K.

Bath	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness
pure iron	$0.363 t^{0.86}$	$0.188 t^{0.90}$	$0.094 t^{0.92*}$	$0.220 t^{1.01}$
0.08 % Fe	$0.382 t^{0.86}$	$0.258 t^{0.88}$	$0.079 t^{0.89*}$	$0.581 t^{0.91}$
0.11 % Fe	$0.533 t^{0.81}$	$0.363 t^{0.85}$	$0.0064 t^{1.18*}$	$0.912 t^{0.86}$
0.22 % Fe	$0.475 t^{0.83}$	$0.515 t^{0.80}$	$0.0079 t^{1.15*}$	$0.729 t^{0.96}$

Range of immersion time (s) :

* : (120—6000), no mark : (120—1200)

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

3.3 浸漬温度 873 K (600℃) の場合

Photo. 3—4 に 0.06 mass % Fe—Zn 浴に, Photo. 3—5 に 1.40 mass % Fe—Zn 浴に浸漬温度 873 K (600℃) において純鉄を 1200 s 浸漬した場合に形成された合金層を示す。純亜鉛浴, 0.06 mass % Fe—Zn 浴, 0.30 mass % Fe—Zn 浴および 0.60 mass % Fe—Zn 浴に純鉄を浸漬した場合に形成される合金層は, Photo. 3—4 に示すごとく鉄素地上の Γ 層と, それにつづく δ_1 層よりなる。また, η 層中には亜鉛浴の作製時には見られなかった角ばった δ_1 結晶が認められる。これに比して 1.40 mass % Fe—Zn 浴を用いた場合には鉄素地上に Γ 層, δ_1 層が形成され, δ_1 層の亜鉛側には ($\delta_1 + \eta$) 混合層が形成される。

各鉄濃度の亜鉛浴を用いた場合の全合金層厚さと浸漬時間との関係を Fig.3—10 に示す。純亜鉛浴, 0.06 mass % Fe—Zn 浴, および 0.30 mass % Fe—Zn 浴では, 浸漬時間が長くなっても全合金層厚さは 10 μm 前後と薄く, ほとんど成長を示さない。0.60 mass % Fe—Zn 浴では, 3000 s および 6000 s 浸漬において合金層が厚く成長する。1.40 mass % Fe—Zn 浴では, 他の浴に比して厚い合金層が形成され, 層の厚さは浸漬時間が長くなるとともに増加する。また, 図中の●印は, 1.40 mass % Fe—Zn 浴について δ_1 層厚さの変化を示したが, δ_1 層厚さは全合金層厚さと同様に浸漬時間が長くなるとともに増加する。

各鉄濃度の亜鉛浴を用いた場合の全反応鉄量および合金層中の鉄量の浸漬時間に対する変化を Figs. 3—11 および 3—12 に示す。全反応鉄量は, Fig. 3—11 に示すごとく, 浸漬時間が 1200 s 以上に延長されると亜鉛浴中の鉄濃度が高くなるにつれて少なくなり, その浸漬時間に対する増加の割合も小さくなる。合金層中の鉄量は, Fig. 3—12 に示すごとく, 純亜鉛浴, 0.06 mass % Fe—Zn 浴, および 0.30 mass % Fe—Zn 浴では浸漬時間に対してほとんど変化を示さない。0.60 mass % Fe—Zn 浴を用いた場合の合金層中の鉄量は, 0.30 mass % Fe—Zn 浴のそれより多く, 浸漬時間の延長とともに僅かに増加する。1.40 mass % Fe—Zn 浴を用いた場合の合金層中の鉄量は, 他の低鉄濃度浴よりも多く, 浸漬時間が長くなるにつれて増加する。全反応鉄量から合金層中の鉄量を差し引いて求めた溶解亜鉛中へ溶出した鉄量は, 純亜鉛浴では 300 s 浸漬ですでに 100 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ と高い値を示し, その浸漬時間に対する増加の割合も大きい。しかし, 浴中の鉄濃度が増加するにつれて, この値は次第に低下し, 鉄飽和亜鉛浴では急激に低下して 6000 s 浸漬においてさえ 60 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ で, その増加の割合も小さい。

各鉄濃度の亜鉛浴について, 合金層厚さおよび反応鉄量と浸漬時間との関係を Fig.3—10～Fig.3—12 から整理して Table 3—6 に示す。表中の純亜鉛浴に対する合金層厚さおよび合金層中の鉄量は平均値を示している。全反応鉄量および溶解亜鉛中へ溶出した鉄量の増加に対する時間指数は, 純亜鉛浴の場合約 1.0 で直線則が成り立つ。一方, 合金層厚さおよび合金層中

の鉄量に対する時間指数は、純亜鉛浴では値が一定なため 0 であるが、高鉄濃度浴を用いた場合には大きくなり、鉄飽和亜鉛浴を用いた場合にはほぼ 0.5 で放物線時間則が成立する。

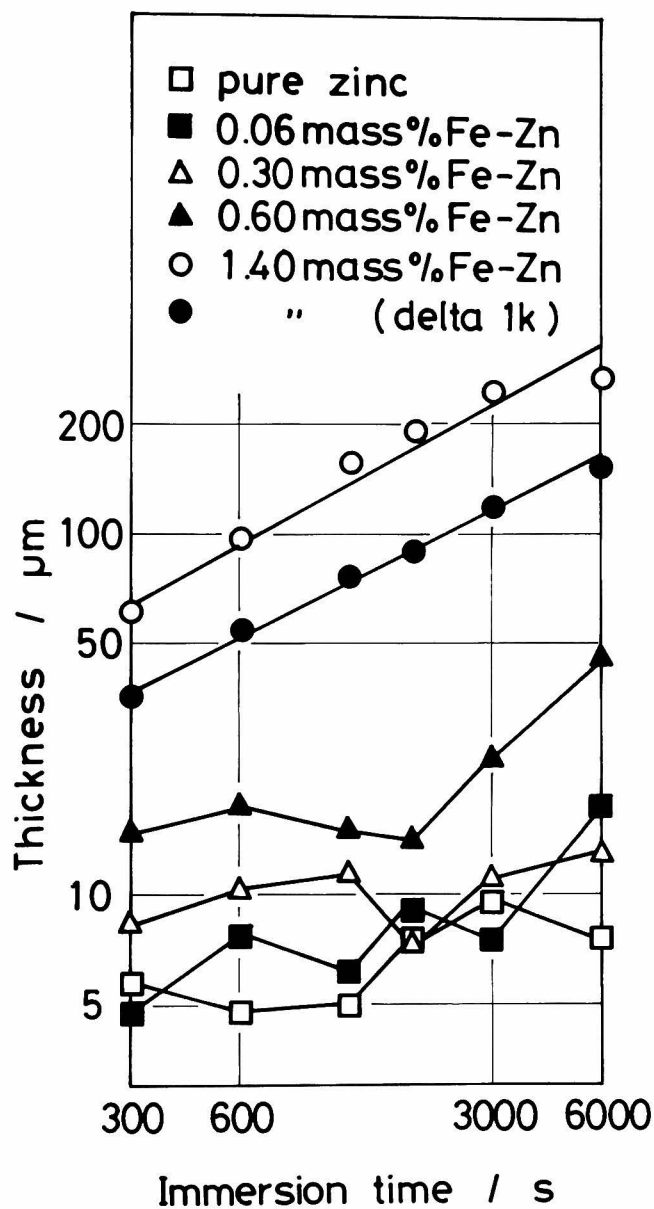


Fig. 3-10 Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 873 K. The 1.40 mass % Fe-Zn bath is iron-saturated and the others are not saturated.

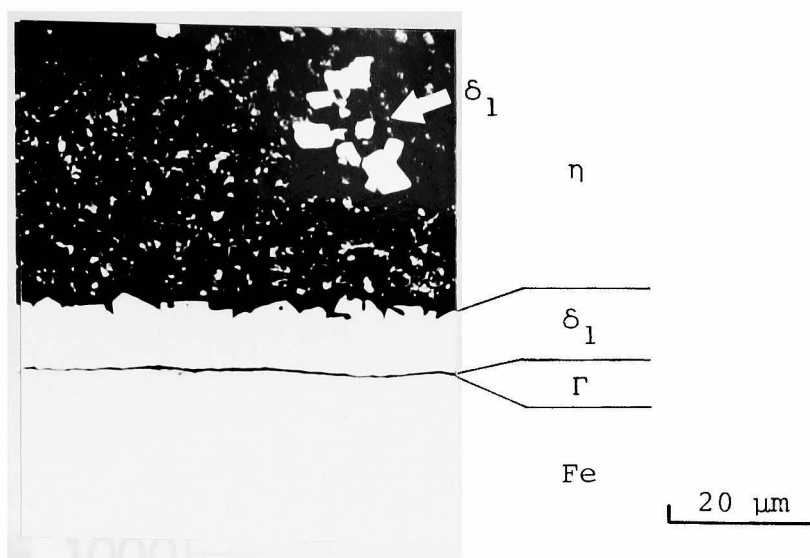


Photo. 3—4 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the 0.06 mass % Fe—Zn bath at 873 K for 1200 s.

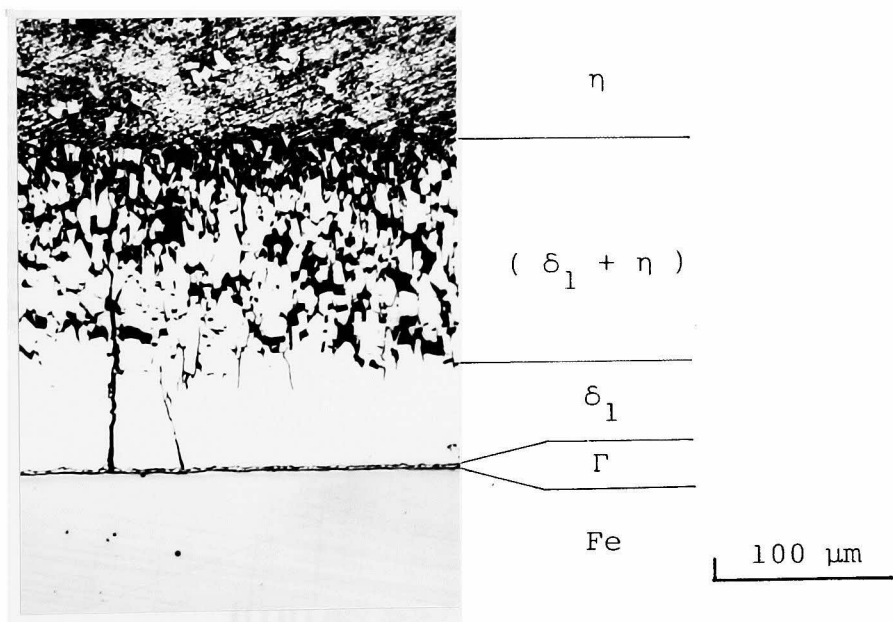


Photo. 3—5 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the iron-saturated zinc bath (1.40 mass % Fe) at 873 K for 1200 s .

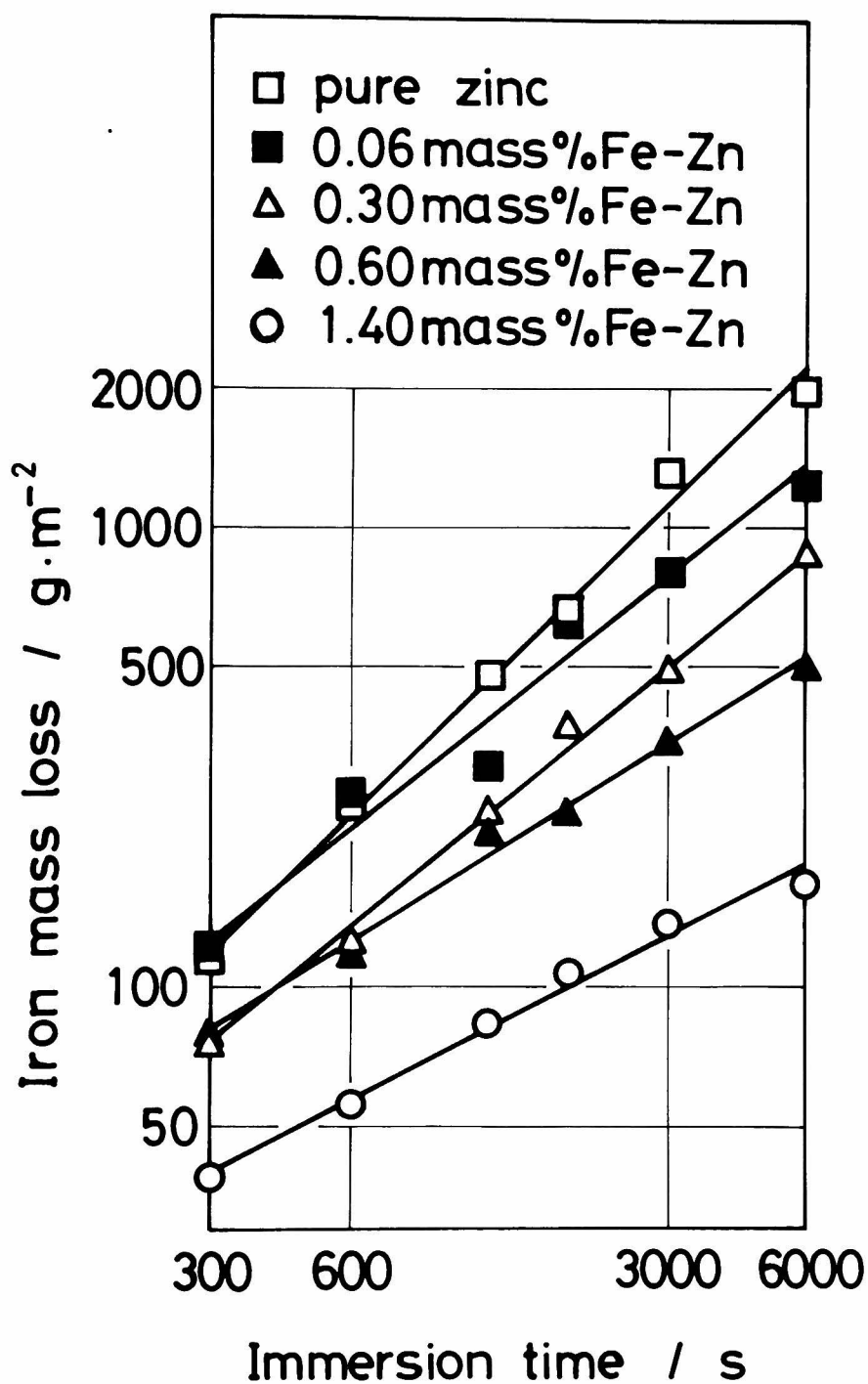


Fig. 3 —11 Relation between iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 873 K. The 1.40 mass % Fe-Zn bath is iron-saturated and the others are not saturated.

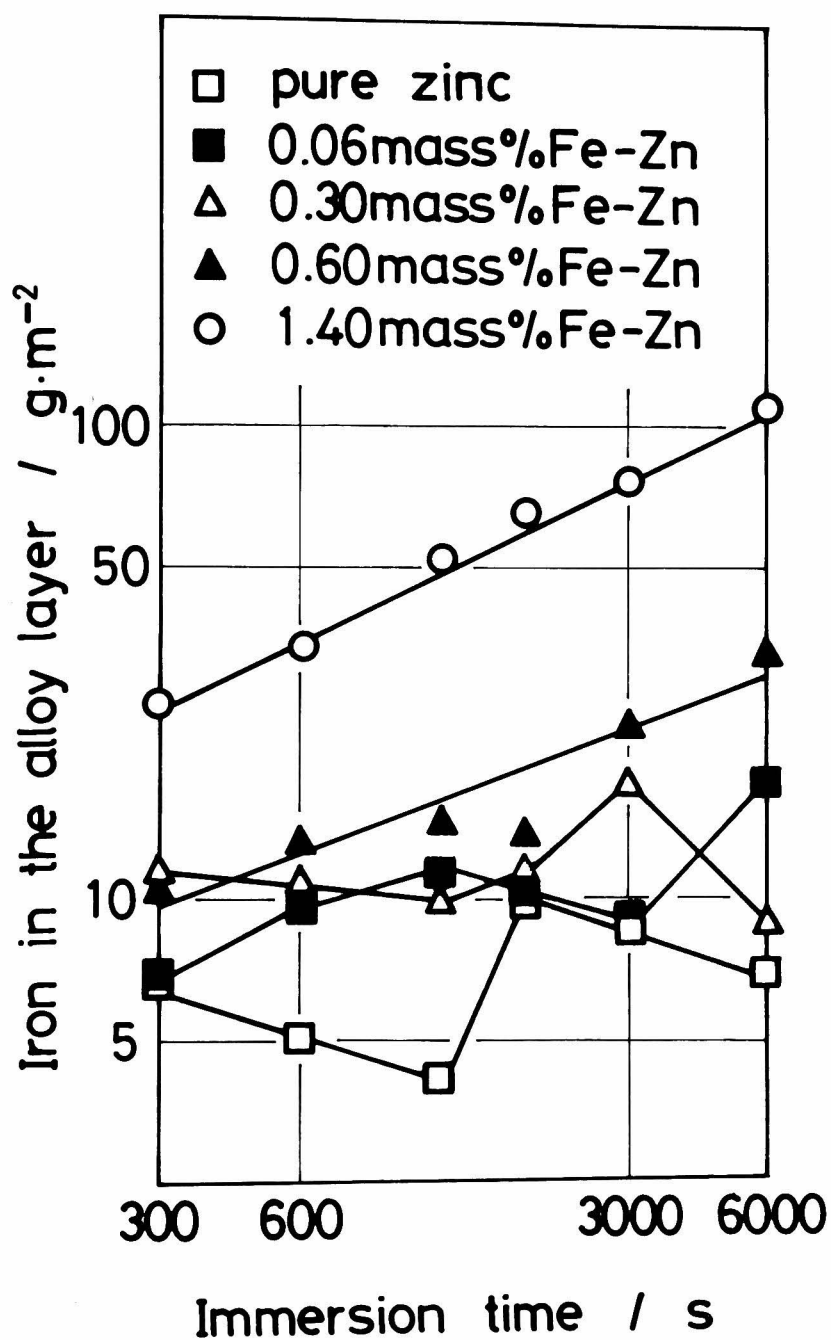


Fig. 3—12 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion time (s) for various iron-bearing zinc baths. Immersion temperature is 873 K. The 1.40 mass % Fe—Zn bath is iron-saturated and the others are not saturated.

Table 3 — 6 Experimental form of the expression for the variation of the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and the alloy layer thickness (μm) with immersion time (s). Immersion temperature is 873 K.

Bath	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness
pure zinc	$0.442 t^{0.98}$	6.7	$0.202 t^{1.07}$	8.3
0.06%Fe	$1.580 t^{0.77}$	—	$1.376 t^{0.78}$	—
0.30%Fe	$0.600 t^{0.84}$	—	$0.411 t^{0.89}$	—
0.60%Fe	$2.158 t^{0.63}$	$1.236 t^{0.36}$	$1.608 t^{0.66}$	$1.744 t^{0.33}$
1.40%Fe	$2.493 t^{0.49}$	$1.531 t^{0.49}$	$0.946 t^{0.50}$	$3.187 t^{0.53}$

Range of immersion time (s) : (300—6000)

— : not determined

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

第4節 考 察

4.1 浴中铁濃度の影響

浸漬温度 733 K (460℃) において形成される合金層の種類と順序は、Photo. 3-1 に示すごとく亜鉛浴中の鉄濃度に影響されない。しかし、 ζ 層について観察すると、 δ_1 層との界面は亜鉛浴中の鉄濃度が変化しても浸漬時間が長くなると波うつが、熔融亜鉛と接する界面は純亜鉛浴の場合には一列に結晶粒が並んだ組織を呈するのに比して鉄含有亜鉛浴を用いた場合には柱状晶がそのまま成長している。一方 δ_1 層は、合金層成長について得られた Table 3-3 の結果から、その成長に対する時間指数は亜鉛浴中の鉄濃度が変化しても変わらない。したがって、浸漬温度 733 K (460℃) における亜鉛浴中の鉄濃度が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響は ζ 層、とくにその熔融亜鉛と接する面への作用に起因する。反応鉄量について検討すると、亜鉛浴中の鉄濃度が顕著な影響を及ぼすのは熔融亜鉛中へ溶出した鉄量に対してである。すなわち、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は、純亜鉛浴を用いた場合には他の浴を用いた場合より多く、しかも浸漬時間が長くなるとともに増加するのに比して、鉄含有亜鉛浴を用いた場合には少なく、ほとんど増加しない。合金層の組織観察から、この温度においては合金層の剥離は観察されない。したがって、浸漬温度 733 K (460℃) における熔融亜鉛中への鉄の溶出は、合金層の剥離によらず合金層表面から亜鉛中への拡散によって起り、浴中の鉄濃度が飽和量に達するまで進行すると考えられる。この場合の鉄の溶出速度は、飽和濃度と浴中铁濃度との差によって決定される⁽²²⁾ので、鉄未飽和の純亜鉛浴および 0.02 mass % Fe-Zn 浴においては熔融亜鉛中へ溶出した鉄量が浸漬時間とともに増加し、飽和濃度との差が大きい純亜鉛浴を用いた場合が急激に増加する。合金層表面からの鉄の拡散は ζ 層の亜鉛側界面において起り、 ζ 層の亜鉛側界面が Photo. 3-1(a)および(b)に示すごとく純亜鉛浴と鉄飽和亜鉛浴とで変化すると考えられる。 ζ 層の厚さは、亜鉛側界面における溶解の有無により変化するが、 δ_1 層が主たる合金層であることから合金層中の鉄量は亜鉛浴中の鉄濃度に大きく影響されない。また、全反応鉄量に対する合金層中の鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の寄与は前者が大きいために、全反応鉄量は亜鉛浴中の鉄濃度にほとんど影響されないと考えられる。

浸漬温度 773 K (500℃) および 793 K (520℃) における結果から、これらの温度において形成される合金層はいずれの鉄濃度亜鉛浴においても同じで、亜鉛側に形成される ($\delta_1 + \eta$) 層は浸漬時間が長くなると亜鉛中へ剥離する。合金層が剥離を起すまでの全合金層厚さおよび合金層中の鉄量は、純亜鉛浴を用いた場合より鉄含有亜鉛浴を用いた場合の方が大きく、逆に、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は純亜鉛浴を用いた場合の方が大きい。浸漬温度 733 K (460℃) について考察したごとく、合金層表面から亜鉛中への鉄の拡散により熔融亜鉛中へ鉄が溶出するので、合金層が剥離を起すまでは全合金層厚さおよび合金層中の鉄量は鉄含有亜鉛浴を用いた場合が大きく、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は純亜鉛浴を用いた場合の

方が大きい。

773 K (500℃) において合金層が剥離を起す時間は、純亜鉛浴における1200 sから鉄含有亜鉛浴では1800 sに長くなる。また、とくに793 K (520℃) 浸漬において、合金層が剥離を起したあとの合金層厚さおよび合金層中の鉄量は、純亜鉛浴を用いた場合の方が鉄含有亜鉛浴を用いた場合より大きい。したがって合金層が剥離を起す場合には、全合金層厚さ、合金層中の鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は合金層の剥離される量に依存し、剥離される量が多ければ全合金層厚さおよび合金層中の鉄量は小さくなり熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は多くなると考えられる。合金層が剥離される量は、一般に鉄含有亜鉛浴を用いた場合の方が純亜鉛浴を用いた場合より小さいと考えられる。

浸漬温度873 K (600℃) においては、Photos. 3—4および3—5に示すごとく、形成される合金層の組織が鉄未飽和亜鉛浴と鉄飽和亜鉛浴とで明白に変化するほど亜鉛浴中の鉄濃度がFe—Zn 間反応に及ぼす影響が大きい。この浸漬温度では、純亜鉛浴を用いた場合には浸漬初期から合金層の剥離が起ることから、この現象が大きな因子と考えられる。そこで、次項において合金層の剥離現象とFe—Zn 間反応の速度論との関係を詳しく考察する。

4.2 合金層の成長の速度論と剥離モデル

873 K (600℃) 浸漬の場合には、他の浸漬温度に比して浴中の鉄濃度の影響が明確である。そこで、873 K (600℃) 浸漬における亜鉛浴中の鉄濃度による合金層成長の速度論の変化を考察する。

873 K (600℃) 浸漬において鉄未飽和亜鉛浴を用いた場合、Photo. 3—4に示すごとく δ_1 層と η 層との界面が角ばり、 η 層中に δ_1 結晶の薄片が存在、鉄飽和亜鉛浴を用いた場合 Photo. 3—5に示すごとく δ_1 層と η 層との間に($\delta_1 + \eta$) 混合層が存在する。このことから、 δ_1 層は成長するにつれてその結晶粒界に亜鉛が侵入して小結晶片となり、鉄未飽和亜鉛浴を用いた場合にはこの小結晶片が亜鉛中へ剥離し、この剥離の程度は用いた亜鉛浴の鉄濃度が大きい場合ほど小さく、鉄飽和亜鉛浴を用いた場合には小結晶片が δ_1 層表面にとどまり($\delta_1 + \eta$) 混合層を形成したと考えられる。そこで、873 K (600℃) 浸漬における亜鉛浴中の鉄濃度による合金層成長の速度論の変化を合金層の剥離と関連づけて考察する。

4.2.1 Gellings の説

Gellings⁽²⁾は、合金層は放物線則にしたがって成長すると同時に、亜鉛側界面において直線則にしたがって亜鉛中へ溶解することを仮定して全反応鉄量に対する時間指数が0.5と1.0との間の値——彼は Paralinear と呼んでいる——を取る場合を説明しようと試みた。すなわち、合金層の厚さをXとすると、Xの微分方程式は次式で示される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{t} - a \quad (3-1)$$

ここで, k_p は放物線速度定数, a は直線溶解の速度定数, t は浸漬時間である。この(3-1)式を $t = 0$ において $X = 0$ の初期条件のもとで解き, 合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量との和が全反応鉄量 m であるとして, 合金層厚さおよび全反応鉄量に対して次式を得ている。

$$X = -at + \sqrt{a^2 t^2 + 2k_p t} \quad (3-2)$$

$$m = K \sqrt{a^2 t^2 + 2k_p t} \quad (3-3)$$

ここで, K は密度, 鉄含有量を含む定数である。(3-3)式より, a が小さければ, すなわち鉄の溶出速度が小さいときは $m \simeq K \sqrt{2k_p t} \propto t^{0.5}$ となり, a が大きい t が大きければ, $m \simeq K \sqrt{a^2 t^2} \propto t^{1.0}$ となり, それぞれ放物線則および直線則を表わす。一般に限定された時間範囲においては $m \propto t^n$ で, n は $0.5 < n < 1.0$, すなわち Parabolic 則になると考えている。

4.2.2 合金層剥離モデル

Gellings の考えた合金層の溶解, すなわち合金層表面から亜鉛中への鉄の拡散は, 亜鉛浴が鉄を飽和するまでしか進行しないので, (3-3)式が成立するのは亜鉛浴が鉄を飽和する時点までであり, この時点以降においては溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は増加しないと考えられる。しかし, Table 3-6 に示すように, 亜鉛浴中へ溶出した鉄量は鉄飽和亜鉛浴を用いた場合にも増加する。Gellings も言及しているが, 本研究の結果, 合金層表面から亜鉛中への鉄の拡散だけでなく, 合金層の剥離が起る。したがって, 浴中の鉄濃度を变化させた場合における Fe-Zn 間反応の速度論に变化をもたらす原因として, 合金層の剥離を考える方が妥当と思われる。以下に合金層の剥離と合金層厚さおよび反応鉄量との関係を図式的に考察する。

まず, 次の仮定をおく。

(1) 形成された合金層は, Γ 層と δ_1 層であるが, Γ 層の厚さが薄く, かつ, 一定であり, 剥離を起すのは δ_1 層であることから, δ_1 層の変化にのみ着目する。

(2) δ_1 相は, Fe-Zn 系平衡状態図より 873 K (600°C) においてある大きさの組成範囲を有するが, 鉄含有量は一定 (11 mass%) と考え, その密度を $7.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁽²⁴⁾ とする。したがって, 合金層厚さ $1 \mu\text{m}$ は鉄量 $0.796 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ に対応する。

(3) Fig. 3-10 に示すごとく, 1.40 mass% Fe-Zn 浴における δ_1 層のみの厚さは, 浸漬時間の 0.49 乗に比例して増加する。また, これまでに報告された論文^{(1)(2)(15)(25) ~ (31)}で, δ_1 層の成長はほぼ放物線則にしたがうことが報告されている。これらのことから, δ_1 層は剥離

が起らない場合は放物線則にしたがって成長し、合金層の剥離が起り厚さが減少すれば、そのときの厚さに対応した速度で放物線則にしたがって成長する。

(4) 鉄は、飽和濃度までは亜鉛中へ拡散できるが、剥離以外による δ_1 相と液体亜鉛界面における鉄の移行はないものとする。

(5) 合金層厚さは、全試料表面にわたって均一でないことから、剥離は全表面にわたって均一に起っているのではなく、局所的に起ると考えられるが、モデルでは均一に起っていると仮定する。

これらの仮定を置くことにより、合金層厚さの変化がそのまま合金層中の鉄量の変化に対応し、合金層の剥離した厚さの総和が亜鉛浴中へ溶出した鉄量に対応する。また、全反応鉄量は、合金層厚さと合金層の剥離した厚さの総和に対応する。

(a) Model 1 : 合金層が周期的に一定量の剥離をくり返しながらい一定厚さに収斂する場合

Fig. 3—13に合金層が単位時間ごとに 0.25 単位厚さの剥離を起す場合を図示する。縦軸は任意の合金層厚さ、横軸は任意の浸漬時間で、線 I が剥離の起らない場合の放物線則にしたがった合金層厚さを示す。時間 1 (これを単位時間とする) で厚さ 1 (これを単位厚さとする) 成長した合金層が、0.25 単位厚さ剥離し、さらに時間 2 まで放物線則にしたがって成長し、0.25 単位厚さ剥離し、これを繰返すと仮定する。このとき、合金層の厚さは線 II で示されるごとく周期的に成長・剥離を繰返しながら増加し、剥離が起ってから次に剥離を起すまでの成長が、1 回の剥離の大きさと同じ 0.25 単位厚さとなったあとでは、見かけ上成長がとまったと見做される。合金層の剥離した厚さの総和は線 III で示され、線 II と線 III の和は線 IV で示され、剥離を起す時間がわかれば計算により求められる (線 I ~ 線 IV は Figs. 3—14 および 3—15 も同じ意味を示す)。したがって、合金層厚さおよび合金層中の鉄量は、浸漬時間が長くなると一定の値に収斂し (線 II)、全反応鉄量は合金層厚さが一定となったあとでは浸漬時間に対して直線的に増加する (線 IV)。亜鉛浴中へ溶出した鉄量は、モデルが意味するごとく浸漬初期から浸漬時間に対して直線的に増加する (線 III)。このモデルにおいて、合金層の成長が見かけ上とまったと見做されるまでに要する時間は、1 回に剥離する合金層の量を大きくすれば短くなり、小さくすれば長くなる。また、線 II ~ IV で示す各鉄量の大小関係が変化する。

このモデルのように、合金層厚さおよび合金層中の鉄量が一定となり、亜鉛浴中へ溶出した鉄量および全反応鉄量が浸漬時間に対して直線的に増加するという関係は、剥離する量を一定ではなく、合金層厚さの一定割合としても得ることができるが、剥離量を一定割合とした場合には、浸漬時間が長くなると合金層厚さが必ず一定値に収斂し、次に述べる Model 2 の関係が成り立たない。

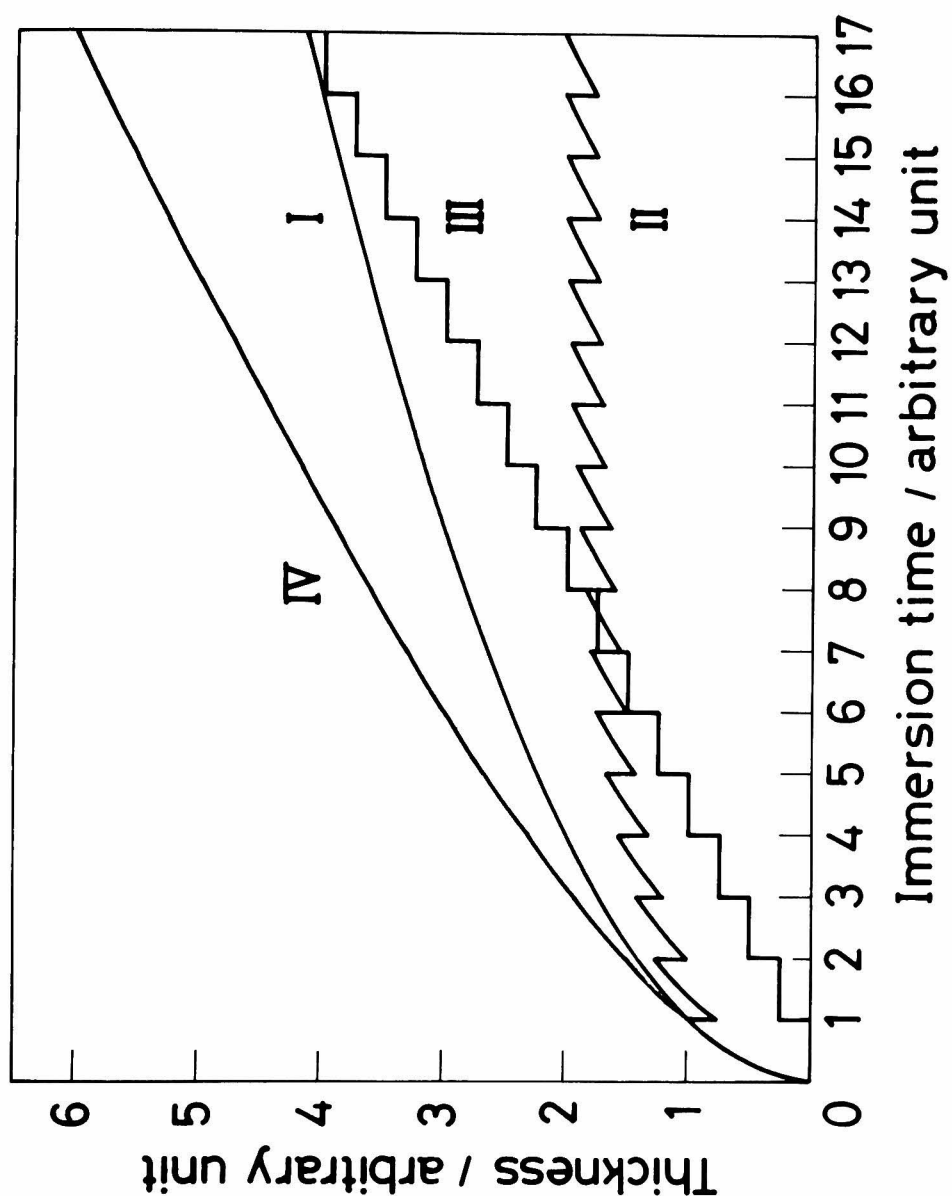


Fig. 3—13 Graphical representation of Model 1, 1 drop
= 0.25 unit thickness, drop interval = 1
unit time.

I : alloy layer thickness following a
parabolic law

II : alloy layer thickness after drop off
(Fe (alloy))

III : sum of dropped off alloy layer thickness
(Fe (zinc))

IV : II+III (Fe (total))

- (b) Model 2 : 合金層が一定厚さの剥離をくり返しながらある時間則にしたがって成長する場合

Model 1 では、一定期間ごとに合金層が剥離すると仮定したが、剥離が起る時期を適当に決めることにより、合金層をある時間則にしたがって成長させることができる。

Figs. 3—14 および 3—15 に合金層が見かけ上それぞれ $t^{0.20}$ および $t^{0.30}$ に比例して成長する場合を示す。Fig. 3—14 に示すごとく合金層が $t^{0.20}$ に比例して成長する場合、合金層の剥離した厚さの総和は $t^{0.80}$ に比例して増加し、合金層厚さと合金層の剥離した厚さ

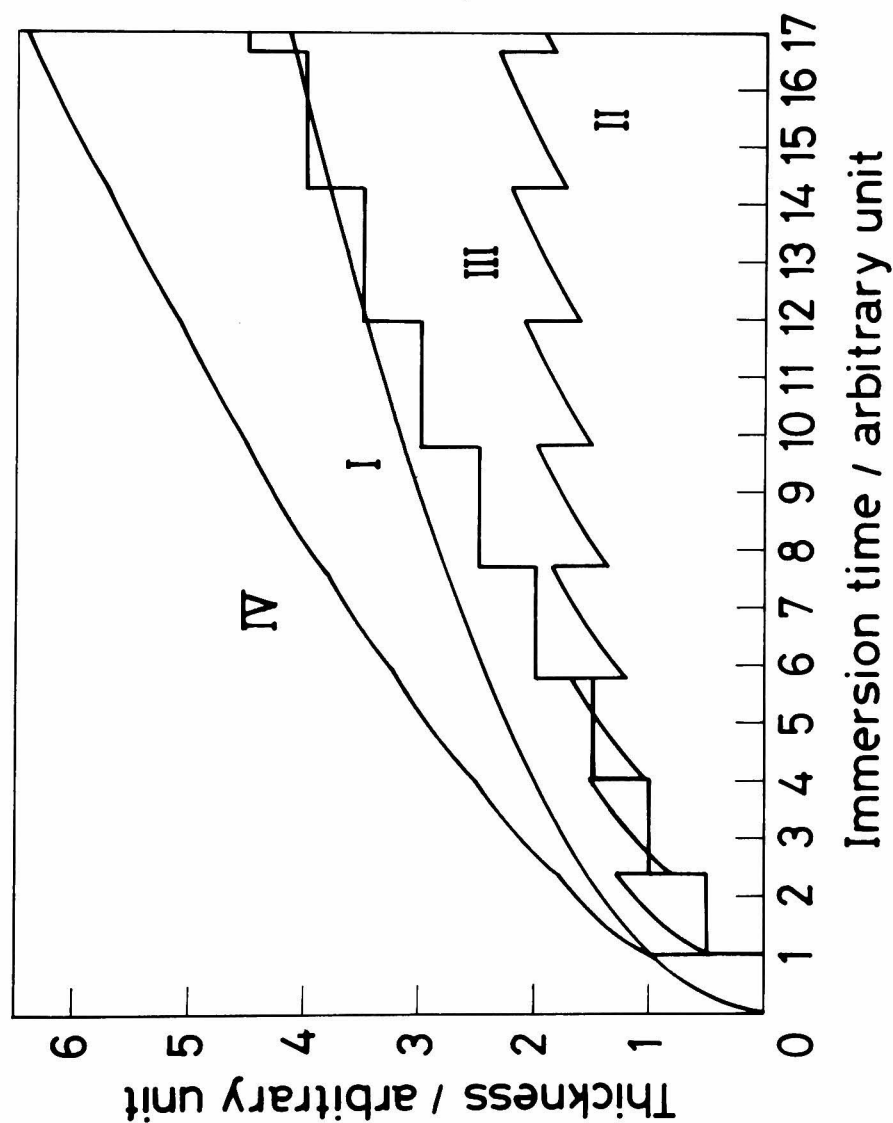


Fig. 3—14 Graphical representation of Model 2 for alloy layer thickness $\propto t^{0.20}$, 1 drop = 0.5 unit thickness.

との和は $t^{0.75}$ に比例して増加する。Fig.3—15に示すごとく合金層が $t^{0.30}$ に比例して成長する場合、合金層の剥離した厚さの総和は $t^{0.75}$ に比例して増加し、合金層厚さと合金層の剥離した厚さとの和は $t^{0.66}$ に比例して増加する。このように、合金層の成長に対する時間指数が大きくなると、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量および全反応鉄量に対する時間指数が小さくなる。また、1回に剥離する合金層の量を変化させると短時間浸漬において時間指数が変化するが、充分浸漬時間が長くなると各鉄量の大小関係は変化するが、時間指数はFig.3—14およびFig.3—15とほぼ同じ値となる。

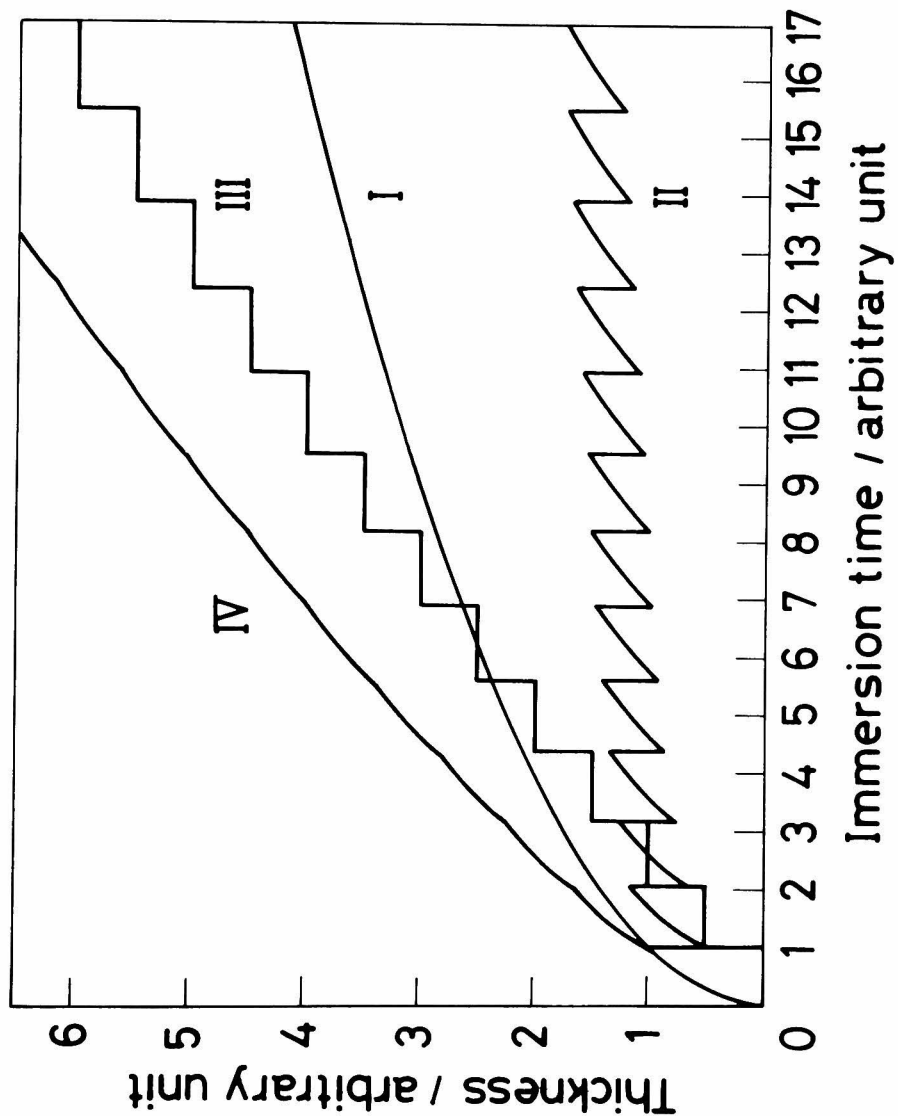


Fig. 3—15 Graphical representation of Model 2 for alloy layer thickness $\propto t^{0.30}$, 1 drop = 0.5 unit thickness.

4.3 合金層剥離モデルによる実験結果の検討

前項において合金層剥離モデルを仮定することにより、合金層の剥離と反応鉄量および合金層の成長の変化とを関連づけて考察したが、これらのモデルと 873 K (600°C) 浸漬における実験結果とを対応づけることにした。すなわち、Model 1 の考え方を純亜鉛浴に適用し、1 回に剥離する合金層の厚さおよび剥離の起る間隔を適当に与えて各反応鉄量を計算するとともに、それらの時間指数を求め、全反応鉄量の時間指数が実験値 0.98 となるような 1 回に剥離する合金層の厚さおよび剥離の起る間隔を求めた。この結果、3 単位時間ごとに 0.43 単位厚さの合金層が剥離をくり返すと仮定すると全反応鉄量の時間指数が 0.98 となる。次に、反応鉄量の大小関係より 87 単位時間を 60 s にとり、1 単位厚さを 2.283 μm とすれば、各浸漬時間における各反応鉄量および合金層厚さは Table 3-7 に示す値となる。全反応鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は浸漬時間が長くなると大きな値となるが、合金層厚さおよび合金層中の鉄量は一定値である。

0.60 mass %Fe-Zn浴を使用した場合については、合金層の成長に対する時間指数を Table 3-6 より 0.33 とし、1 回に剥離する合金層の厚さを変えてグラフを画くことにより剥離の起る時間を求め、各反応鉄量を計算するとともに、それらの時間指数を求め、全反応鉄量の時間指数が実験値 0.63 となるような 1 回に剥離する合金層の厚さを求めた。さらに、各反応鉄量の大小関係から 1 単位時間および 1 単位厚さを決定した。

Table 3-7 Calculated value of the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and the alloy layer thickness (μm) for pure zinc bath. Immersion temperature is 873 K.

Immersion time (s)	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness
300	119.3	6.7	113.4	8.4
600	232.7	6.7	226.7	8.4
1200	459.4	6.7	453.4	8.4
1800	686.1	6.7	680.2	8.4
3000	1139.6	6.7	1133.6	8.4
6000	2273.2	6.7	2267.2	8.4

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

1.40 mass % Fe—Zn浴を用いた場合における合金層成長に対する時間指数は0.53であるが、モデルにおいては仮定より0.5以上とはなりえない。したがって、合金層の成長を基準として0.60 mass % Fe—Zn浴についてのごとく剥離の起る時間を求めることができない。しかし、亜鉛浴中へ溶出した鉄量に対する時間指数がTable 3—6より0.50であることから、1回に剥離する合金層の量が与えられるならば剥離の起る時間を計算することができる。そこで、1.40 mass % Fe—Zn浴については、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量に対する時間指数を0.50とし、1回に剥離する合金層の量を変えて剥離の起る時間を計算し、この値を用いて合金層中の鉄量および全反応鉄量を計算するとともに、それらの時間指数を求め、各反応鉄量の大小関係から1単位時間および1単位厚さを決定した。

各鉄濃度浴について得られた結果を整理してTable 3—8に示す。全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量に対する時間指数は、純亜鉛浴を用いた場合には約1.0で直線則を示すが、0.60 mass % Fe—Zn浴を用いた場合には小さくなり、鉄を飽和量以上含む1.40 mass %

Table 3—8 Calculated form of the expression for the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and the alloy layer thickness (μm) with immersion time (s).
Immersion temperature is 873 K.

Bath	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)	Total thickness
pure zinc	$0.430 t^{0.98}$	6.7	$0.378 t^{1.00}$	8.4
0.60 % Fe	$2.146 t^{0.63}$	$1.683 t^{0.33}$	$1.464 t^{0.68}$	$1.787 t^{0.33}$
1.40 % Fe	$2.427 t^{0.50}$	$1.523 t^{0.50}$	$0.955 t^{0.50}$	$1.911 t^{0.50}$

Bath	1 drop (μm)	unit time (s)	unit thickness (μm)
pure zinc	0.982	0.690	2.283
0.60% Fe	1.057	0.334	1.243
1.40% Fe	0.695	0.334	1.390

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc.) : iron dissolved into the zinc bath

Fe—Zn浴を用いた場合には0.5となり放物線則を示す。合金層厚さおよび合金層中の鉄量は純亜鉛浴を用いた場合には一定値であるが、鉄含有亜鉛浴を用いた場合には時間が長くなるにつれて増加し、鉄飽和亜鉛浴を用いた場合には時間指数が0.5で放物線則が成立する。

Table 3—6とTable 3—8を比較すると、純亜鉛浴を用いた場合の溶融亜鉛中へ溶出した鉄量に対して計算より求めた速度定数が0.378と実験結果より大きくなっており、1.40 mass% Fe—Zn浴を用いた場合の合金層厚さに対して計算より求めた速度定数が1.911と実験値より小さい。この2点を除けば計算値と実験値とは良い一致を示しており、合金層の剥離現象が反応様式に変化をもたらす原因と考えたことは妥当と考えられる。すなわち、用いた亜鉛浴中の鉄濃度により合金層の剥離現象が変化し、全反応鉄量の増加に対する時間指数は純亜鉛浴を用いた場合の約1.0から鉄飽和亜鉛浴を用いた場合の約0.5へと変化すると考えられる。

第5節 要 約

Fe—Zn間反応が純亜鉛浴を用いた場合と鉄飽和亜鉛浴を用いた場合とで異なることを示し、803 K (530℃)以上の温度におけるFe—Zn間反応に対して種々の速度論が報告されている原因が亜鉛浴中の鉄濃度であることを明らかにし、733 K (460℃), 773 K (500℃), 793 K (520℃) および873 K (600℃) について亜鉛浴中の鉄濃度がFe—Zn 間反応に及ぼす影響を研究した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(a) 浸漬温度733 K (460℃) の場合

合金層は、浸漬時間が長くなるとともに成長するが、表面に形成される ζ 層の亜鉛側界面において鉄が亜鉛中へ拡散する。この拡散現象は亜鉛浴が鉄飽和になるまで進行し、その速度は飽和鉄濃度と浴中の鉄濃度との差に依存する。したがって、亜鉛浴が鉄を含まない場合には鉄の拡散が速く進行し、溶融亜鉛中の鉄量が浸漬時間が長くなるにつれて増加するとともに ζ 層厚さが薄くなり、その亜鉛側界面は平滑になる。これに対して、亜鉛浴が鉄を含む場合には鉄の溶出量は少なくなり、溶出速度も小さくなる。また、 ζ 層は柱状晶が亜鉛中へ成長した組織を呈する。

このように、亜鉛浴中に鉄が存在することによりFe—Zn間反応が影響されるが、その程度は小さく、全反応鉄量、合金層中の鉄量および合金層厚さは亜鉛浴中の鉄濃度にはほとんど影響されない。

(b) 浸漬温度773 K (500℃) および793 K (520℃) の場合

浸漬温度773 K (500℃) および793 K (520℃) においても浸漬温度733 K (460℃) の場合と同様に鉄の亜鉛中への溶解に対して、また後述する浸漬温度873 K (600℃) の場合と同様に合金層の剥離現象に対して亜鉛浴中の鉄濃度が影響を及ぼす

と考えられ、一般に合金層厚さおよび合金層中の鉄量は亜鉛浴が鉄を含む場合が含まない場合より厚くあるいは多くなり、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は少なくなる。

(c) 浸漬温度 873 K (600℃) の場合

浸漬温度 873 K (600℃) においては、Fe-Zn 間反応に及ぼす亜鉛浴中の鉄濃度の影響が顕著であり、亜鉛浴が鉄を含まない場合には合金層厚さおよび合金層中の鉄量はほぼ一定であり、全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は浸漬時間にはほぼ比例して増加する。亜鉛浴が鉄を含む場合には合金層の成長が起り合金層中の鉄量が増加するが、全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は少なくなり、鉄飽和亜鉛浴を用いた場合には放物線則にしたがって増加する。

この浸漬温度 873 K (600℃) について、Fe-Zn 間反応の速度論と合金層の剥離現象とを関係づけるモデルを立て、実験結果と比較・検討することにより Fe-Zn 間反応の速度論に及ぼす浴中铁の影響は合金層の剥離現象を変化させることに起因することを明らかにした。

本章の参考文献

- (1) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42** (1978), 136.
- (2) H.Koga, Y.Uchiyama and T.Aki: Trans. Japan Inst. Metals, **20** (1979), 290.
- (3) E.J.Daniels: J. Inst. Metals, **46** (1931), 81.
- (4) H.Grubitsch: Stahl und Eisen, **51** (1931), 1113.
- (5) I.Musatti and A. La Falce: Met. Ital., **28** (1936), 1.
- (6) H.Grubitsch and F.Brückner: Stahl und Eisen, **57** (1937), 819.
- (7) E.Scheil and H.Wurst: Z. Metallkde., **29** (1937), 224.
- (8) H.Bablik and F.Götzl: Korr. und Metallschutz, **14** (1938), 350.
- (9) H.Bablik: “Feuerverzinken”, Berlin, (1941).
- (10) K.Ruttewik: Korr. und Metallschutz, **20** (1944), 203.
- (11) E.Gebhardt and I.Schmidt: Z. Metallkde., **39** (1948), 321.
- (12) D.Horstmann: Stahl und Eisen, **73** (1953), 659.
- (13) M.Kato and S.Minowa: Tetsu to Hagane, **50** (1964), 2083.
- (14) W.N.Brown and J.Mackowiak: Corr. Sci., **5** (1965), 779.
- (15) D.Horstmann and F.K.Peters: Arch. Eisenhüttenw., **40** (1969), 621.
- (16) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, 丸善, (1967), 285.
- (17) S.Budurov, P.Kovatchev, N.Stojčev and Z.Kamenova: Z. Metallkde., **63** (1972), 348.
- (18) M.Ghoniem and A.Löhberg: Metall., **26** (1972), 1026.
- (19) G.F.Bastin, F.J.J. van Loo and G.D.Rieck: Z. Metallkde., **65** (1974), 656.
- (20) M.Hansen and K.Anderko: “Constitution of binary alloys”, McGraw-Hill Book Co., New York, (1959), 737.
- (21) N.R.Short and J.Mackowiak: Met. Sci., **9** (1975), 496.
- (22) 蓑輪 普, 小坂岑雄: 鉄と鋼, **50** (1964), 1242.
- (23) P.J.Gellings: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 69.
- (24) H.Bablik: “Galvanizing hot dip”, E. and F.N.Spon. Ltd., (1950).
- (25) D.Horstmann: “Proc. of 4th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.”, Zinc Development Association, London, (1957), 29.
- (26) K.Slivkov, S.Popov and I.Sedboev: Mashinostroenie, **12** (1963), 23.
- (27) C.Allen: PhD thesis, University of London, (1963).

- (28) A. A. Hershman : "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.",
Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (29) F. Sjoukes : Met. Finish. J., 17 (1971), 238.
- (30) 大西正己, 若松良徳, 福本弘一, 相良 学 : 日本金属学会誌, 36 (1972), 150.
- (31) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura : Trans. Japan Inst. Metals, 15 (1974),
331.

第 4 章 Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中の Cの影響

第4章 Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中のCの影響

第1節 本章の目的

鋼中に存在する第2元素が鉄-亜鉛間反応に及ぼす影響を知ることは実用鋼の溶融亜鉛めっきの観点から重要なことであり、数多くの研究がなされてきた^{(1)~(16)}。これらの研究によると、鋼中の炭素は鉄-亜鉛間反応に大きな影響を及ぼすことが報告されている^{(1)(6)(7)(10)~(14)(16)}。すなわち、鋼中の炭素はその量が増加するとFe-Zn間反応の反応性を高める。また、鋼中での炭素の存在状態によってもFe-Zn間の反応性が変化する。

ところで、鉄-亜鉛間反応は浸漬温度および反応時間により異なることが報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。しかし、上記の鉄-亜鉛間反応に及ぼす鋼中の炭素の影響についてはほとんどの報告が溶融亜鉛めっき実作業温度付近の723 K (450℃) ~ 733 K (460℃) についての結果であり、広い温度域についての研究は少ない。反応時間については、“時間”のオーダーで、短い時間における知見は少ない。また、炭素量については共析鋼組成などの高炭素についての結果は報告されているが、多くの亜鉛めっきされる鋼の炭素量は0.1%付近に集中しており、多くても0.4%程度⁽¹⁹⁾であるにもかかわらず低い炭素量については報告されていない。しかも、鉄-亜鉛間反応に鋼中の炭素が影響を及ぼす原因についてはいまだ明らかにされていない。

そこで、本章では焼鈍した0.4%までの炭素を含む実用炭素鋼および共析鋼とを用い、広い温度域・時間域において溶融亜鉛と反応させた場合に形成される合金層の組織・成長および反応鉄量を研究して実用炭素鋼と溶融亜鉛との反応についての知見を得、純鉄と溶融亜鉛との反応について得られた結果と比較することにより鋼中の合金元素がFe-Zn間反応に及ぼす影響を明らかにする。さらに浸炭異常組織を有する鋼と溶融亜鉛との反応性を研究することにより鋼中の炭素が鉄-亜鉛間反応に及ぼす影響を明らかにする。

第2節 実験方法

2.1 供試料

焼鈍材と溶融亜鉛との反応を明らかにするために用いた実用炭素鋼の化学分析値をTable 4-1に示す。これらの炭素鋼の丸棒から機械加工により一端に溶融亜鉛中へ浸漬する際に石英製の支持棒を通すφ4 mmの小孔を穿孔した2 mm厚さの円板を切り出し、表面研磨・トリクレン脱脂して実験に供した。完全焼鈍温度はS10Cが1193 K (920℃)，S15CKが1173 K (900℃)，S35Cが1123 K (850℃)，SK5が1043 K (770℃)であり、保持時間は6000 sである。

浸炭異常組織を有する鋼と溶融亜鉛との反応を明らかにするためには、光学顕微鏡観察用の

Table 4-1 Chemical composition of samples (mass %).

Steel	C	Si	S	P	Mn
S 1 0 C	0.1 0 1	0.2 4	0.0 2 5	0.0 1 8	0.5 8
S 1 5 C K	0.1 5 1	0.2 8	0.0 0 6	0.0 1 3	0.6 3
S 3 5 C	0.3 7 4	0.2 2	0.0 1 7	0.0 2 3	0.8 6
S K 5	0.9 1 2	0.2 9	0.0 0 5	0.0 1 4	0.4 3

Table 4-2 Chemical composition of electrolytic iron (A)
and vacuum-melted electrolytic iron (B)
(mass %).

Element	C	Si	P	S	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
A	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004				
B	—	—	0.004	0.007	0.04	0.02	0.02	0.02	—	0.001

板状試験片とSEM観察用の柱状試験片を用いた。板状試験片は、Table 4-2 A 欄に組成を示す電解鉄を1273 K (1000℃)で鍛造して約2 mm厚さの板とし、表面をエメリー紙で研磨後、木炭と炭酸バリウムを60 : 40の割合で配合した浸炭剤とともに鉄製ケースに詰め、1203 K (930℃)で15時間浸炭処理した。浸炭処理後の試料表面を鏡面に仕上げ、トリクレンで脱脂して浸漬に供した。この試料の浸炭後の表面組織は、Photo.4-1に示すとおり、大きく凝集した初析セメンタイトとその周囲のフェライトおよび不完全なパーライトよりなる浸炭異常組織であり、板厚方向すべてが同じ組織である。本法により作成された試料を以後試料1と称する。柱状試験片は電解鉄を高周波真空溶解して10×10×50 mmの角柱を作製し、その全角柱面をエメリー紙で研磨後、上記と同じ方法で浸炭処理・表面研磨・トリクレン脱脂を行い浸漬に供した。浸炭前の試料の組成をTable 4-2のB欄に示す。この試料を以後試料2と称する。試料2の表面組織は、試料1の表面組織と比較すると初析セメンタイト領域は小さいが、初析セメンタイト、フェライト、パーライトが共存する浸炭異常組織であり、表面より約0.7 mmの深さまで同組織であった。本研究の浸漬条件において、試料2の素地が反応に関与するのは約0.1 mm深さまでである。したがって試料2は製造方法は異なるが溶融亜鉛に対して試料1と同じ挙動を示すと考えられる。

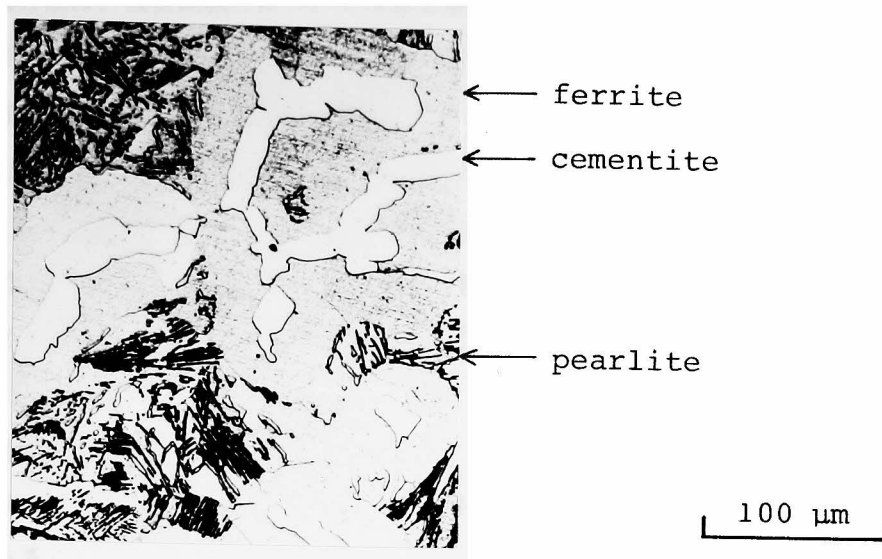


Photo. 4—1 Structure of carburized electrolytic iron.

Carburizing is performed at 1203 K for 15 h
by using the pack carburizing method with a
charcoal 60 : BaCO₃ 40 carburizer.

2.2 反 応 条 件

試料浸漬方法は、板状試験片については第2章第2節の実験方法で述べたとおりである。柱状試験片の場合には一端に針金をスポット溶接して支持具とし、その他は板状試験片と同様の手順で浸漬した。

焼鈍材と熔融亜鉛との反応を明らかにする場合には713 K (440℃) から20 K (20℃) 間隔に873 K (600℃) までの9水準の浸漬温度、60 s～6000 sの範囲内の7水準の浸漬時間を採択した。浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応を明らかにする場合には733 K (460℃) および773 K (500℃) の2浸漬温度、600 sの浸漬時間を選んだ。

2.3 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法

合金層厚さ、全反応鉄量および合金層中の鉄量の測定方法は第2章第2節の実験方法で述べた通りである。

第2章の結果から、測定された全反応鉄量はおのこの独立に求められた合金層中の鉄量と熔融亜鉛中へ溶出した鉄量との和にほぼ等しい。また、本章で行った浸漬実験の中から数種の鋼種・浸漬温度・浸漬時間の組合せについて3つの反応鉄量を検討した結果、全反応鉄量は第2章と同様に合金層中の鉄量と熔融亜鉛中へ溶出した鉄量との和にほぼ等しかった。そこで、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は全反応鉄量から合金層中の鉄量を差し引いて求めた。

2.4 S E M観察方法

浸炭処理後熔融亜鉛めっき処理された試料2の柱状試験片を長さ方向と直角に厚さ10 mmに切断して約10×10×10 mmのSEM用試験片を作製した。次いで、切断面を鏡面に研磨して島津製作所製ASM—SXS型走査型電子顕微鏡を用い、加速電圧25 kV，試料電流1nAで合金層組織を観察するとともに回折格子LiF,ADPを用いてFeおよびZnのX線強度を測定した。

第3節 実 験 結 果

3.1 焼鈍材と熔融亜鉛との反応

3.1.1 合金層組織

各炭素鋼上に713 K (440℃)，600 s浸漬によって形成される合金層の一例としてS35C上に形成された合金層をPhoto.4—2に示す。浸漬温度713 K (440℃) においては、いずれの炭素鋼においても鋼素地側から順に非常に薄い Γ 層，白く見える δ_1 層，黒く腐食された($\delta_1 + \eta$)層および厚く成長する ζ 層が形成される。また、合金層中には

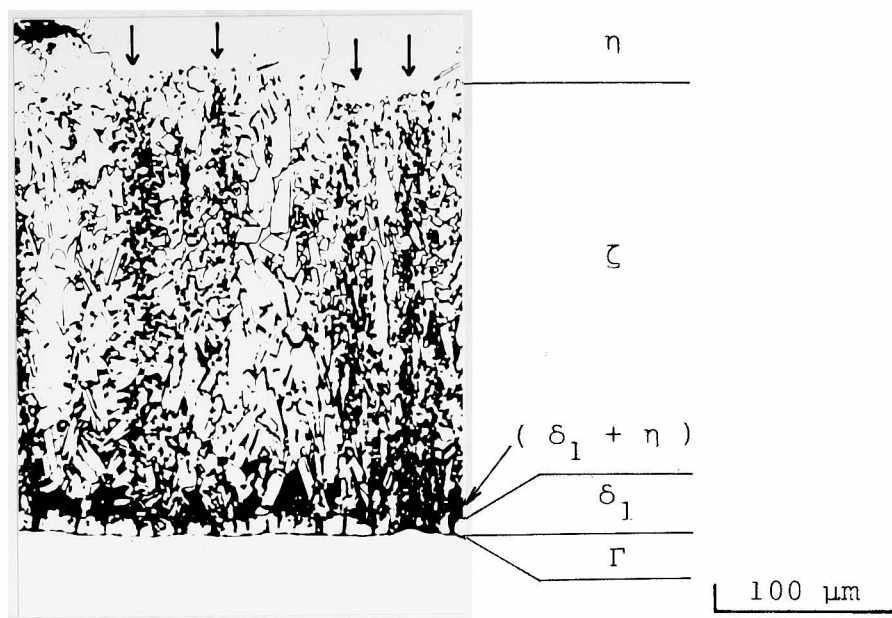


Photo. 4—2 Structure of the alloy layer formed on S35C
immersed into the zinc bath at 713 K for 600 s.

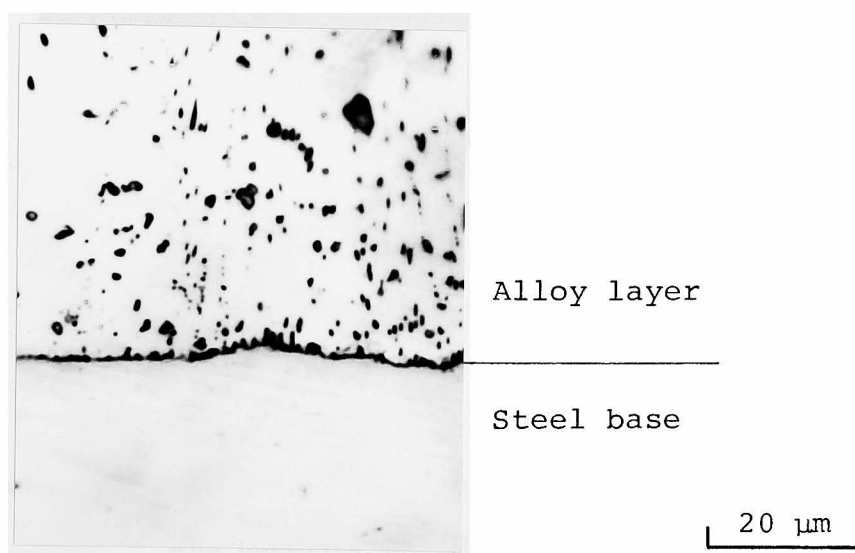


Photo. 4—3 Structure of the alloy layer formed on SK5
immersed into the zinc bath at 773 K for
6000 s.

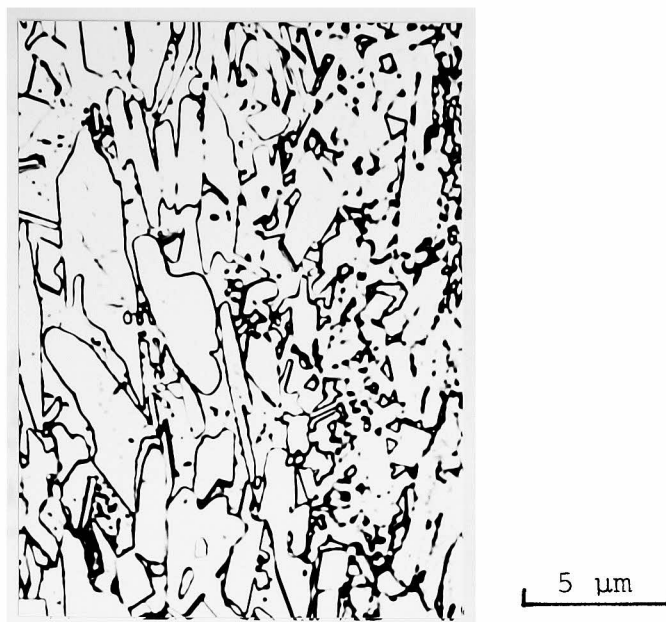


Photo. 4—4 Structure of the zeta layer formed on S 35 C immersed into the zinc bath at 713 K for 3000 s.

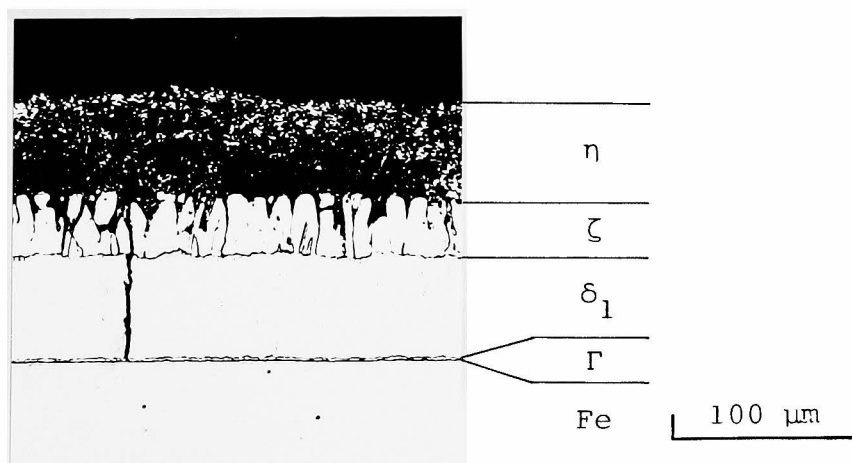


Photo. 4—5 Structure of the alloy layer formed on pure iron immersed into the zinc bath at 713 K for 3000 s.

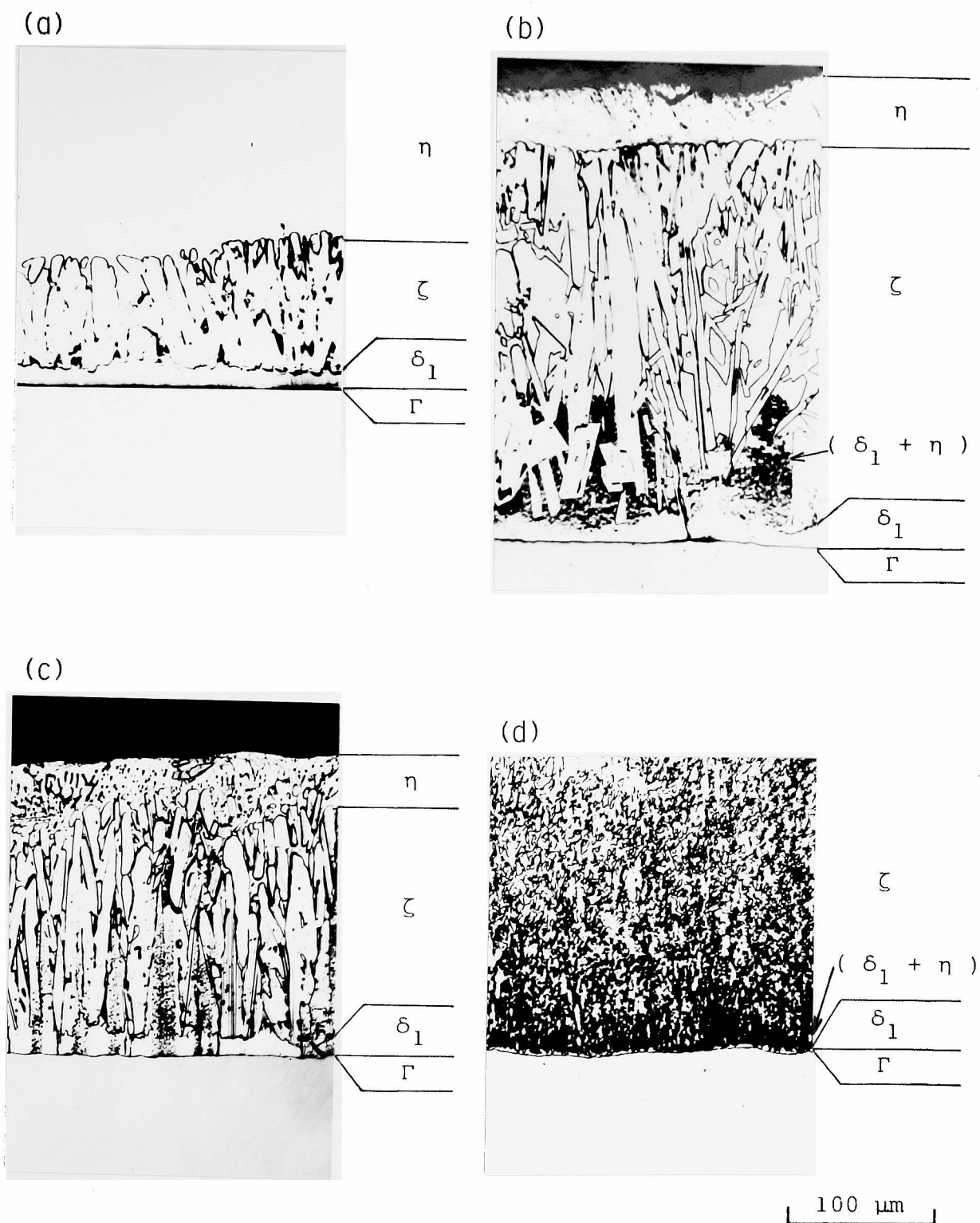


Photo. 4—6 Structures of the alloy layer formed on (a) S10C, (b) S15CK, (c) S35C, and (d) SK5 immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

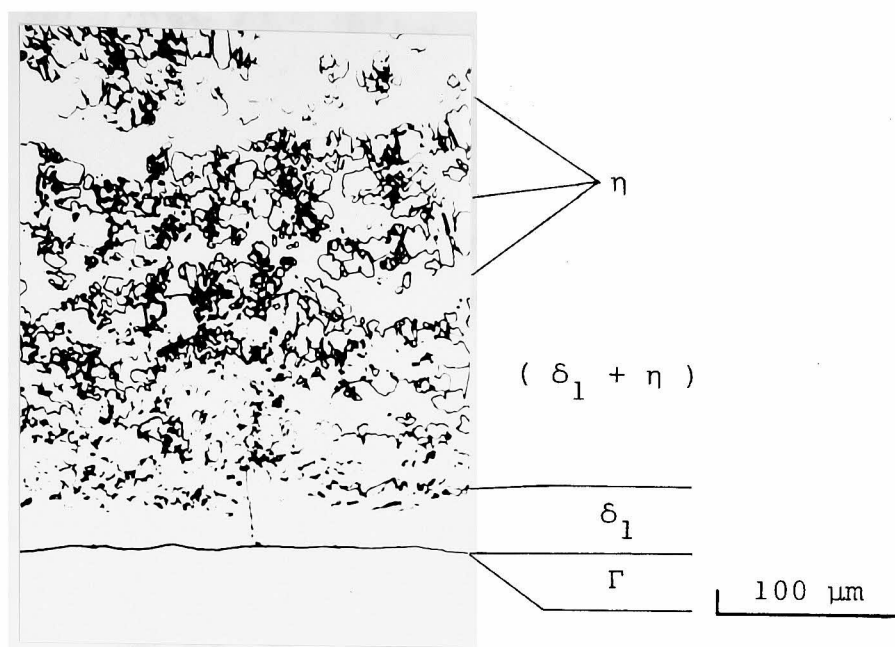


Photo. 4—7 Structure of the alloy layer formed on S 15 CK
immersed into the zinc bath at 773 K for
3000 s.

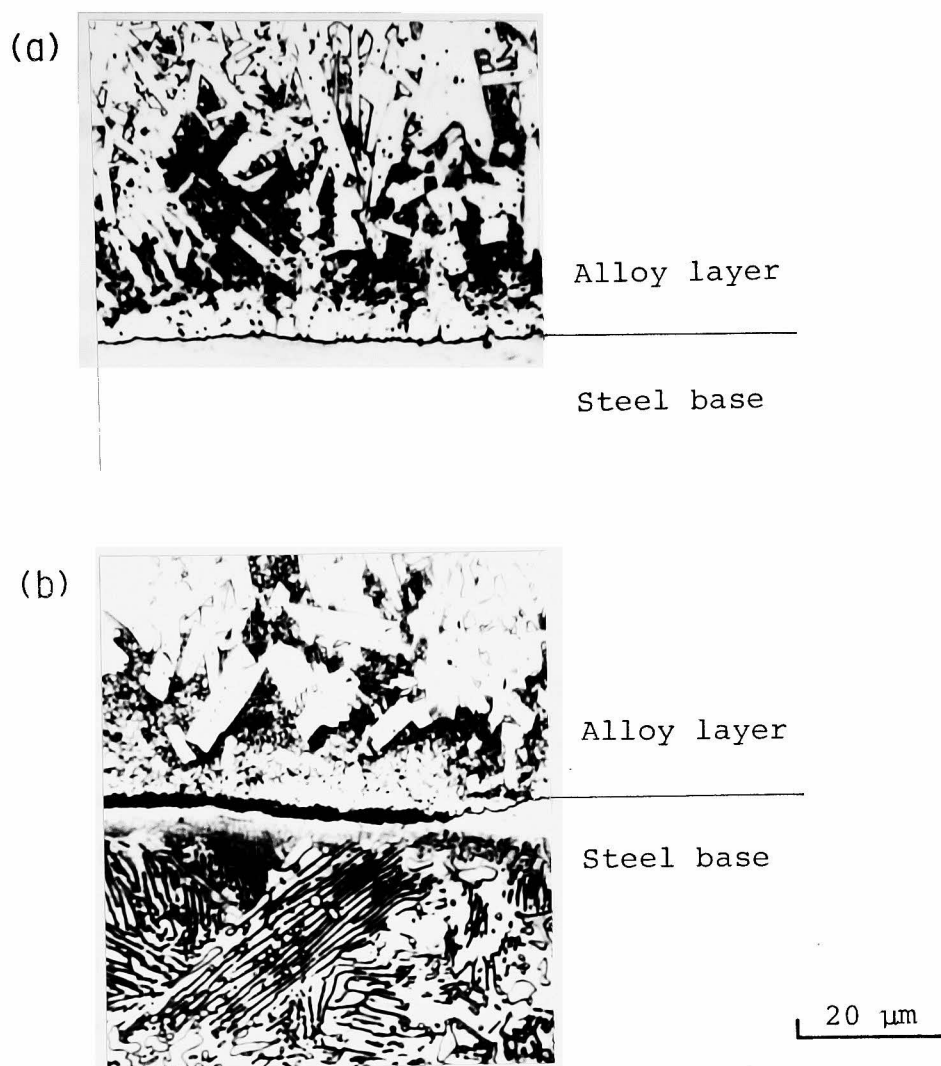


Photo. 4—8 Structure of the alloy layer formed on SK5 immersed into the zinc bath at 733 K for 6000 s. (a) conventional etching, (b) double etching

Photo. 4—2に矢印で示すとおり黒い斑点の列が合金層／鋼素地界面に垂直な方向に並んで観察される。この斑点の列は他の浸漬温度においても観察され（Photo. 4—6 参照），炭素量が増加するにつれて数が多くなり，SK 5 場合にはPhoto. 4—3に一例として773 K（500℃）浸漬について示すとおり合金層全面に斑点が認められる。 ζ 層はPhoto. 4—4に示すとおり小結晶よりなり，試料表面を鋼表面に平行に研削して得られた ζ 層面のX線回折図を求めると $Zn(\eta)$ と ζ の回折ピークが得られることから厳密には ζ と η との混合層である。比較のために純鉄上に713 K（440℃）において形成された合金層をPhoto. 4—5に示す。純鉄と炭素鋼では ζ 層の形成のされ方が顕著に異なる。各炭素鋼上に733 K（460℃），600 s 浸漬で形成された合金層をPhoto. 4—6に示す。S 10 CおよびS 35 Cの場合には Γ 層， δ_1 層が形成され δ_1 層の亜鉛側は柱状の ζ 層により被われ（ $\delta_1 + \eta$ ）層は形成されない。S 15 C K 場合には713 K（440℃）浸漬と同様に Γ 層， δ_1 層，（ $\delta_1 + \eta$ ）層および ζ 層が形成されるが， ζ 層は細長い柱状であり， ζ 結晶の間に η 相が存在する。SK 5 場合には713 K（440℃）と同様の組織が形成される。753 K（480℃）浸漬においてはいずれの鋼においても柱状の ζ 層が形成され，個々の ζ 結晶の間に η 相が存在する。S 10 CおよびS 15 C K 場合には δ_1 層の η 相側界面は完全に ζ に被われ，（ $\delta_1 + \eta$ ）層は形成されないが，S 35 C およびSK 5 場合には（ $\delta_1 + \eta$ ）層が形成される。773 K（500℃）～813 K（540℃）においては鋼素地上に Γ 層， δ_1 層および厚く成長する（ $\delta_1 + \eta$ ）層が形成され， ζ 層は形成されない。（ $\delta_1 + \eta$ ）層は浸漬時間が長くなるとPhoto. 4—7 に一例を示すとく（ $\delta_1 + \eta$ ）層中に白く見える亜鉛の帯が見られ，（ $\delta_1 + \eta$ ）層が溶融亜鉛中へ浮遊して剥離する。しかし，SK 5 場合には η 層中に δ_1 結晶の破片が認められるが，（ $\delta_1 + \eta$ ）層と η との界面は明瞭である。S 15 C K およびSK 5 場合には833 K（560℃）の短時間浸漬においても773 K（500℃）～813 K（540℃）浸漬と同様に（ $\delta_1 + \eta$ ）層が形成される。833 K（560℃）～873 K（600℃）においては上述のS 15 C K およびSK 5 の833 K（560℃），短時間浸漬以外は，いずれの鋼上にも Γ 層および δ_1 層が形成され， η 層中に δ_1 結晶の小片が観察される。

Photo. 4—6に示すとおり，各炭素鋼とも合金層／鋼素地界面近傍の素地は白く観察される。溶融亜鉛中へ浸漬する以前の素地はフェライト＋パーライト組織であったことから，合金層／鋼素地界面近傍の鋼素地中の炭素（セメントライト）が亜鉛めっきすることにより涸渇したと考えられる。このことをSK 5 の733 K（460℃），6000 s 浸漬試料を用いて確認した。結果をPhoto. 4—8に示す。Photo. 4—8(a)はこれまでと同じ腐食方法で得られた合金層組織であり，合金層／鋼素地界面は白く見える。Photo. 4—8 (b)は合金層部にストリップペイントを塗布し，鋼素地のみをNitalで腐食し，その後ストリップ

ペイントをはがして合金層部を腐食した組織写真である。合金層／鋼素地界面に正確にストリップペイントを塗ることは難しいので、合金層／鋼素地界面には数 μm の白い部分が存在するが、合金層／鋼素地界面近傍の鋼素地もパーライト組織であり、この部分にも炭素（セメントイト）が存在しており、炭素の涸渇は起っていない。

3.1.2 合金層厚さ

600 s 浸漬における各炭素鋼の全合金層厚さと浸漬温度との関係をFig. 4-1 に示す。

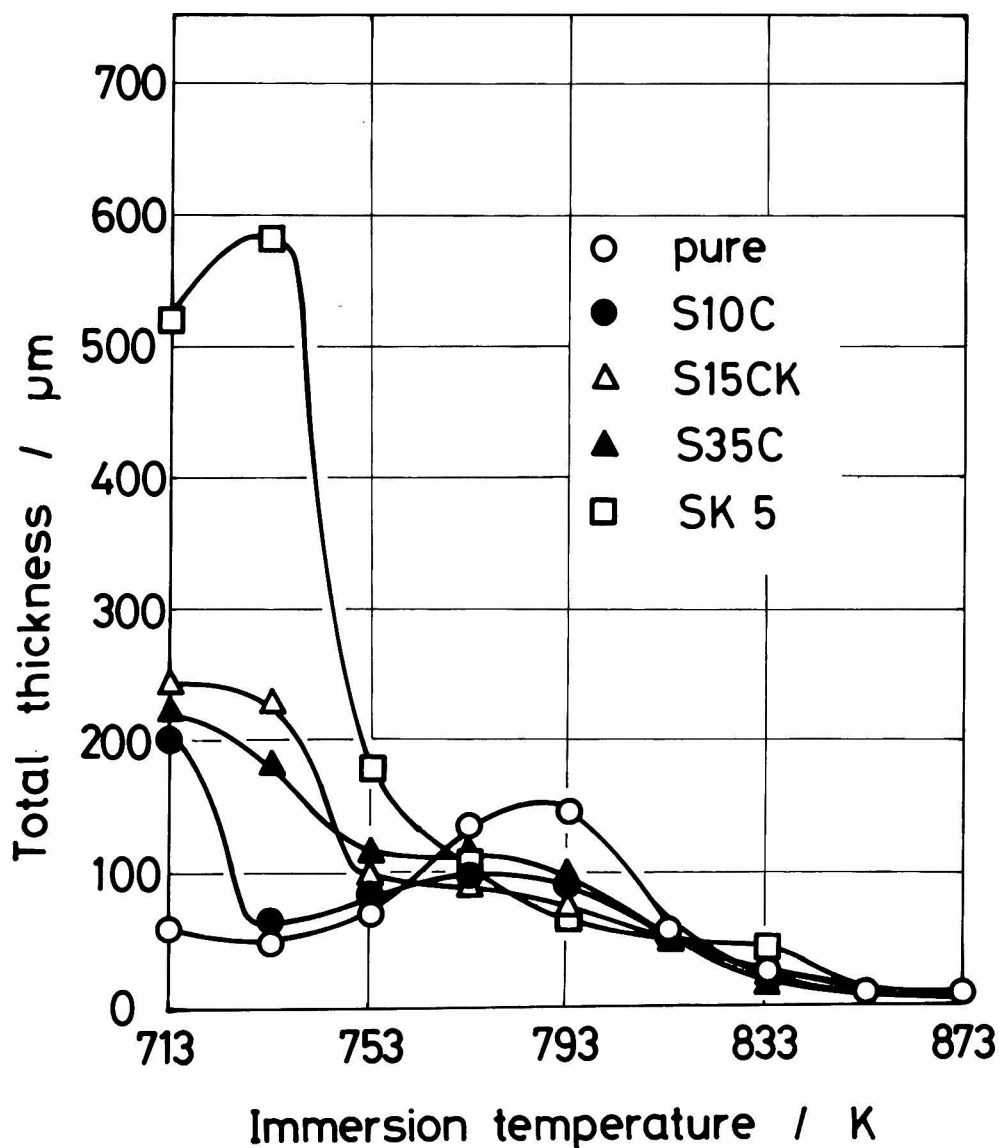


Fig. 4-1 Relation between the total thickness of the alloy layer (μm) and immersion temperature (K) for various full-annealed steels.

図中に比較のために純鉄のデータも記した。純鉄の場合には793 K (520℃) にピークが存在するが、炭素鋼の場合には低浸漬温度で厚い合金層が形成される。S10Cの場合には713 K (440℃) で厚い合金層が形成され733 K (460℃) では薄くなるが、浸漬温度がさらに高くなると773 K (500℃) まで増加したのち薄くなる。浸漬時間が600 sより長くなると753 K (480℃) 付近および793 K (520℃) 付近に極大厚さを示す。S15CKおよびS35Cの場合には713 K (440℃) で厚い合金層が形成され、浸漬温度が高くなるにつれて薄くなるが、753 K (480℃) ~793 K (520℃) においては減少がゆるやかで丘陵を形成する。浸漬時間が長くなるとS15CKの場合には793 K (520℃) 付近に極大厚さを示すが、S35Cの場合には733 K (460℃) において薄い合金層が形成されるために793 K (520℃) のほかに753 K (480℃) にも極大厚さを示す。SK5の場合に形成される合金層は713 K (440℃) から733 K (460℃) になると厚くなりピークを示したのち低下して793 K (520℃) ~833 K (560℃) に丘陵を形成したのち低下する。SK5の場合には浸漬時間が長くなっても全合金層厚さは600 s 浸漬における同じ浸漬温度依存性を示す。全合金層厚さと個々の合金層厚さとの関係を一例としてS35CについてFig. 4-2に示す。いずれの炭素鋼にお

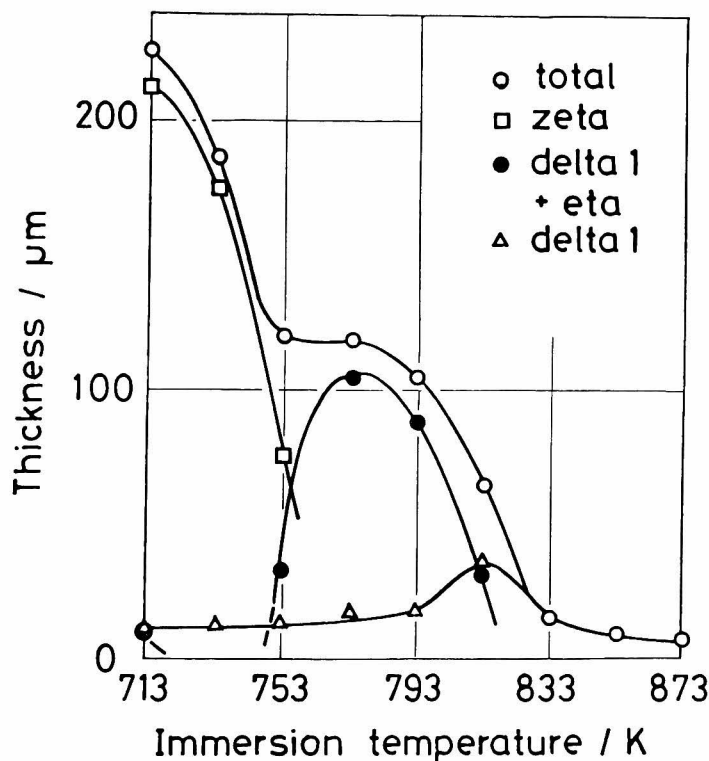


Fig. 4-2 Relation between the thickness of the alloy layer formed on full-annealed S35C immersed into the zinc bath for 600 s (μm) and immersion temperature (K).

いても一般に $713\text{ K } (440^\circ\text{C}) \sim 753\text{ K } (480^\circ\text{C})$ では ζ 層, $773\text{ K } (500^\circ\text{C}) \sim 813\text{ K } (540^\circ\text{C})$ では $(\delta_1 + \eta)$ 層, $833\text{ K } (560^\circ\text{C}) \sim 873\text{ K } (600^\circ\text{C})$ では δ_1 層厚さが主として全合金層厚さを決定する。Fig. 4-3 に S10C の場合について δ_1 層厚さの浸漬温度依存性を示す。 δ_1 層厚さは S10C の場合には $733\text{ K } (460^\circ\text{C})$

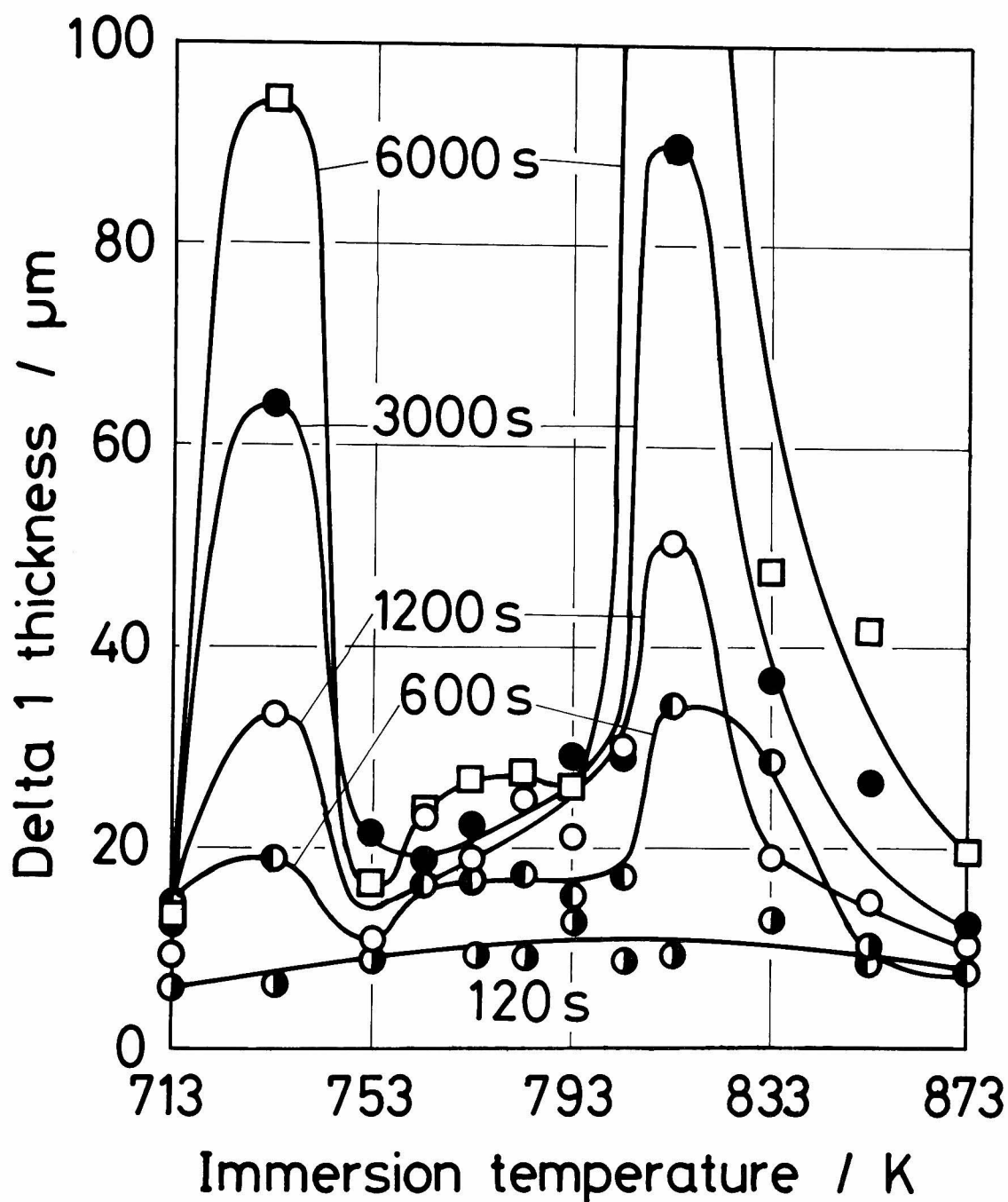


Fig. 4-3 Relation between the thickness of the delta 1 layer formed on full-annealed S10C (μm) and immersion temperature (K).

および 813 K (540℃) の 2 温度にピークを示す。S15CK の場合に形成される δ_1 層は 813 K (540℃) にピークを示すが、3000 s および 6000 s 浸漬においては 733 K (460℃) にもピークを示す。S35C の場合に形成される δ_1 層は短時間浸漬では 733 K (460℃) と 813 K (540℃) にピークを示すが、3000 s および 6000 s 浸漬においては高温側のピークが 793 K (520℃) へ移動する。SK5 の場合には 793 K (520℃) 付近にピークを示す。個々の合金層厚さおよび全合金層厚さと浸漬時間とを両軸対数のグラフにプロットすると或る浸漬時間範囲においては直線関係が得られた。そこで、これらの関係を各炭素鋼ごとに整理して Table 4-3 ~ Table 4-6 に示す。

Table 4-3 Experimental form of the expression for the variation of the thickness of the alloy layer formed on annealed S10C (μm) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temp.	Total	Delta 1	Zeta	Mixture
713	0.307 t ^{1.03}	5.192 t ^{0.10}	0.215 t ^{1.07}	***
733	7.629 t ^{0.37*}	0.173 t ^{0.74}	12.26 t ^{0.25*}	***
753	0.725 t ^{0.77}	3.958 t ^{0.18}	0.408 t ^{0.82}	***
773	1.044 t ^{0.72*}	2.081 t ^{0.32*}	***	0.520 t ^{0.80*}
793	1.210 t ^{0.67}	4.034 t ^{0.23}	***	0.453 t ^{0.78}
813	—	0.322 t ^{0.71}	***	—
833	4.070 t ^{0.27}	4.070 t ^{0.27}	***	***
853	1.021 t ^{0.40}	1.021 t ^{0.40}	***	***
873	2.242 t ^{0.22}	2.242 t ^{0.22}	***	***

Range of immersion time (s) :

* : (60-1200), no mark : (60-6000)

*** : not appeared , Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

いずれの鋼の場合にも 713 K (440℃) 浸漬においては全合金層厚さおよび ζ 層厚さの成長に対する時間指数は約 1.0 であり、直線則が成立するのに対して δ_1 層厚さの成長に対する時間指数は小さい。とくに ζ 層の成長に対する時間指数は、713 K (440℃) のみならず一般に 0.5 より大きく 1.0 に近い値が多い。 $(\delta_1 + \eta)$ 層の成長に対する時間指数も 773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) においては SK5 以外では一般に 0.8 ~ 1.0 と大きな値である。また、いずれの鋼の場合にも 833 K (560℃) 以上における全合金層厚さの成長に対する時間指数は、0.5 より小さい。

Table 4-4 Experimental form of the expression for the variation of the thickness of the alloy layer formed on annealed S15CK (μm) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temp.	Total	Delta 1	Zeta	Mixture
713	$0.439 t^{1.00}$	$4.536 t^{0.062}$	$0.244 t^{1.07}$	$1.260 t^{0.30}$
733	$0.888 t^{0.86^{*1}}$	$0.400 t^{0.58^{*1}}$	$0.334 t^{0.99^{*1}}$	—
753	$1.715 t^{0.63^{*1}}$	$1.405 t^{0.36^{*1}}$	$0.654 t^{0.74^{*1}}$	$1.024 t^{0.31^{*1}}$
773	$0.518 t^{0.81^{*1}}$	$4.064 t^{0.61^{*1}}$	***	$0.117 t^{1.00^{*1}}$
793	$0.666 t^{0.74^{*1}}$	$3.408 t^{0.53^{*1}}$	***	$0.213 t^{0.88^{*1}}$
813	$0.926 t^{0.62^{*2}}$	$1.093 t^{0.49^{*1}}$	***	$0.061 t^{0.97^{*2}}$
833	—	$1.502 t^{0.40}$	***	—
853	$5.570 t^{0.15}$	$5.570 t^{0.15}$	***	***
873	$5.093 t^{0.12}$	$5.093 t^{0.12}$	***	***

Range of immersion time (s) :

*1 : (60-1200), *2 : (60-600), no mark : (60-6000)

*** : not appeared , Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

Table 4 — 5 Experimental form of the expression for the variation
of the thickness of the alloy layer formed on annealed
S35C (μm) with immersion time (s) for various
immersion temperature (K).

Temp.	Total	Delta 1	Zeta	Mixture
713	0.359 ± 1.00	2.931 ± 0.16	0.242 ± 1.05	—
733	$1.036 \pm 0.81^{*1}$	$0.720 \pm 0.46^{*1}$	$0.737 \pm 0.85^{*1}$	***
753	$1.004 \pm 0.75^{*1}$	4.502 ± 0.15	0.055 ± 1.14	$1.166 \pm 0.52^{*1}$
773	$0.358 \pm 0.90^{*1}$	$2.639 \pm 0.28^{*2}$	***	0.134 ± 1.03
793	$1.332 \pm 0.67^{*1}$	3.094 ± 0.27	***	0.404 ± 0.82
813	$1.742 \pm 0.60^{*2}$	$1.765 \pm 0.63^{*1}$	***	$1.319 \pm 0.56^{*2}$
833	1.134 ± 0.38	1.134 ± 0.38	***	***
853	1.988 ± 0.28	1.988 ± 0.28	***	***
873	5.410 ± 0.015	5.410 ± 0.015	***	***

Range of immersion time (s) :

*1 : (60—1200), *2 : (60—600), no mark : (60—6000)

*** : not appeared , Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

Table 4 — 6 Experimental form of the expression for the variation
of the thickness of the alloy layer formed on annealed
SK5 (μm) with immersion time (s) for various
immersion temperature (K).

Temp.	Total	Delta 1	Zeta	Mixture
713	0.582 t ^{1.07}	1.016 t ^{0.13}	0.490 t ^{1.09}	1.157 t ^{0.21}
733	1.023 t ^{1.00}	1.968 t ^{0.10^{*1}}	0.814 t ^{1.03}	4.772 t ^{0.07^{*1}}
753	4.333 t ^{0.60^{*2}}	4.008 t ^{0.22^{*2}}	2.047 t ^{0.61^{*2}}	1.101 t ^{0.67^{*2}}
773	2.558 t ^{0.58}	1.675 t ^{0.46}	***	1.236 t ^{0.64}
793	2.816 t ^{0.51^{*1}}	1.608 t ^{0.47^{*1}}	***	2.540 t ^{0.44^{*1}}
813	1.097 t ^{0.62^{*2}}	1.788 t ^{0.45^{*2}}	***	0.048 t ^{0.97^{*2}}
833	2.972 t ^{0.42^{*1}}	7.599 t ^{0.17}	***	—
853	1.701 t ^{0.37}	1.701 t ^{0.37}	***	***
873	5.930 t ^{0.085}	5.930 t ^{0.085}	***	***

Range of immersion time (s) :

*1 : (60—300), *2 : (60—1200), no mark : (60—6000)

*** : not appeared , Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

3.1.3 反 応 鉄 量

浸漬時間 600 s における各炭素鋼の全反応鉄量，合金層中の鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量と浸漬温度との関係をそれぞれ Fig. 4-4 ~ Fig. 4-6 に示す。これらの図中には比較のため純鉄のデータも記した。Fig. 4-4 より S10C, S15CK, および S35C の全反応鉄量は 713 K (440°C) ~ 733 K (460°C) で大きく, 753 K (480°C)

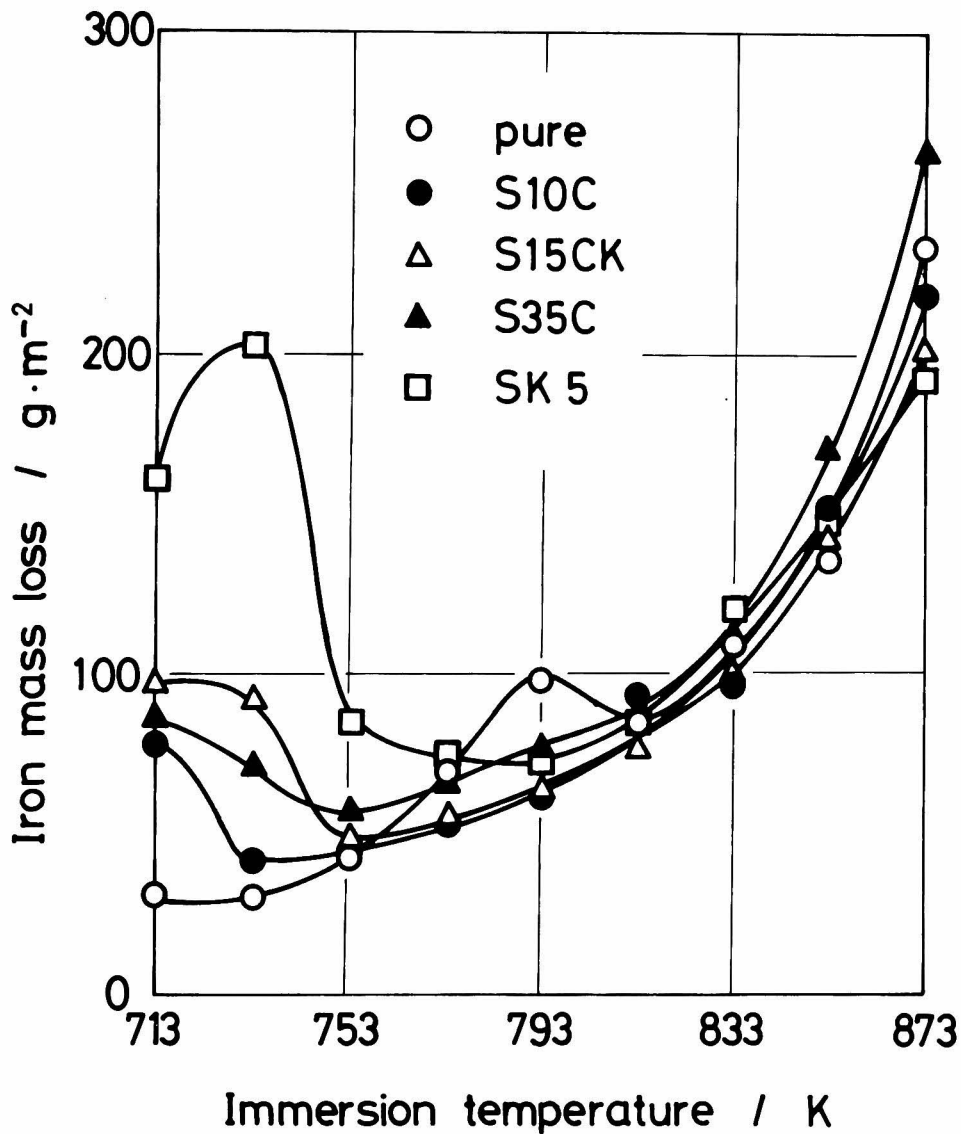


Fig. 4-4 Relation between iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various full-annealed steels immersed into the zinc bath for 600 s.

以上では浸漬温度の上昇とともに増加する。SK 5の全反応鉄量は713 K (440℃) から733 K (460℃) へと増加し、733 K (460℃) にピークを形成したのち753 K (480℃) まで急激に低下するが、753 K (480℃) ~793 K (520℃) では低下がゆるやかになり、793 K (520℃) 以上の浸漬温度では他の炭素鋼と同じ挙動を示す。浸漬時間が長くなるとSK 5の場合には600 s 浸漬と同じ浸漬温度依存性を示すが、S10Cの場合には753 K (480℃) に丘陵が形成され、S15CKの場合には773

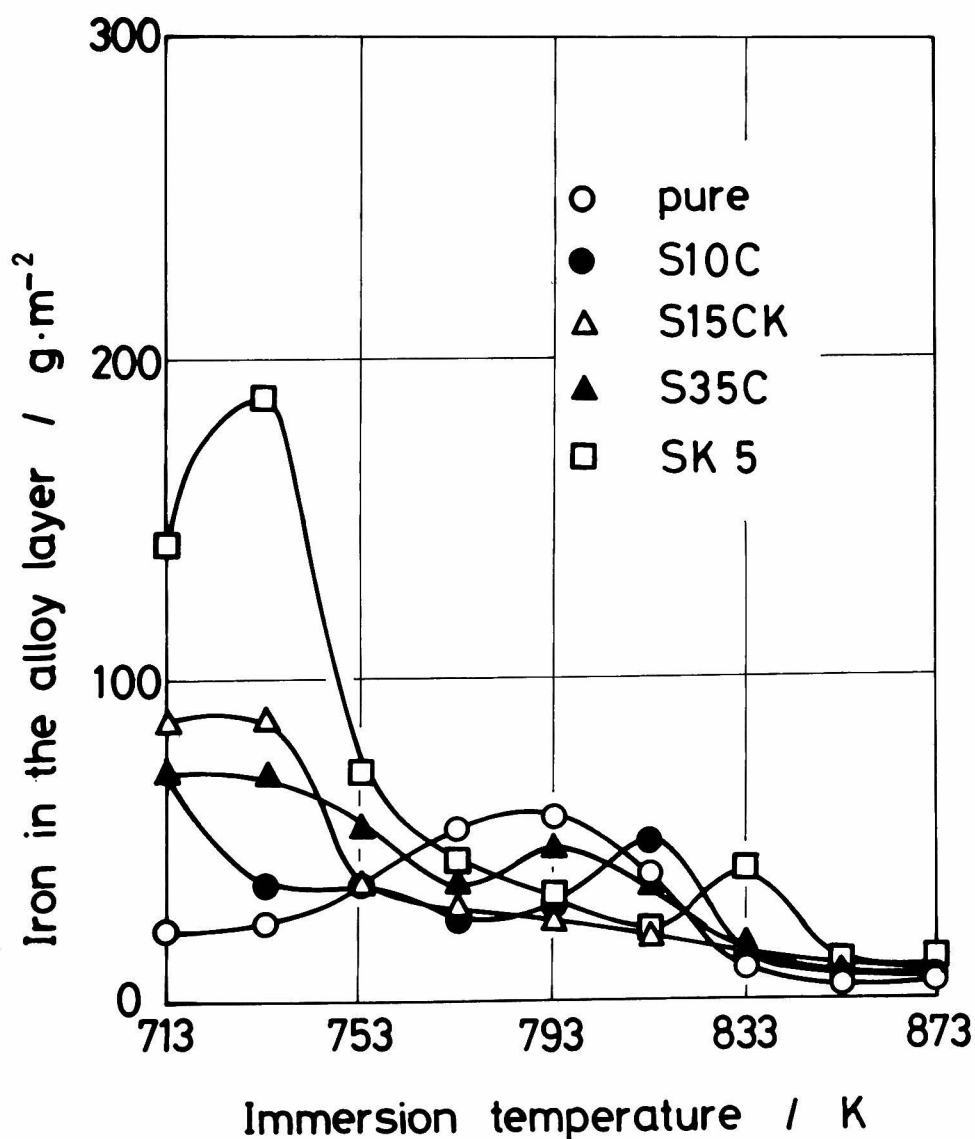


Fig. 4—5 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various full-annealed steels immersed into the zinc bath for 600 s.

K (500 °C) にピークが形成され、S35C の場合には 753 K (480 °C) ~ 773 K (500 °C) にピークが形成される。Fig.4—5 より、合金層中の鉄量は 773 K (500 °C) までの浸漬温度においてはいずれの炭素鋼の場合にも全反応鉄量と同じ浸漬温度依存性を示す。773 K (500 °C) より高い浸漬温度における合金層中の鉄量は、炭素鋼によりピークを形成するなど異なった挙動を示すが、一般に全反応鉄量とは異なり高浸漬温度において低下する。Fig.4—6 より、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は、鋼種により僅かに挙動が異

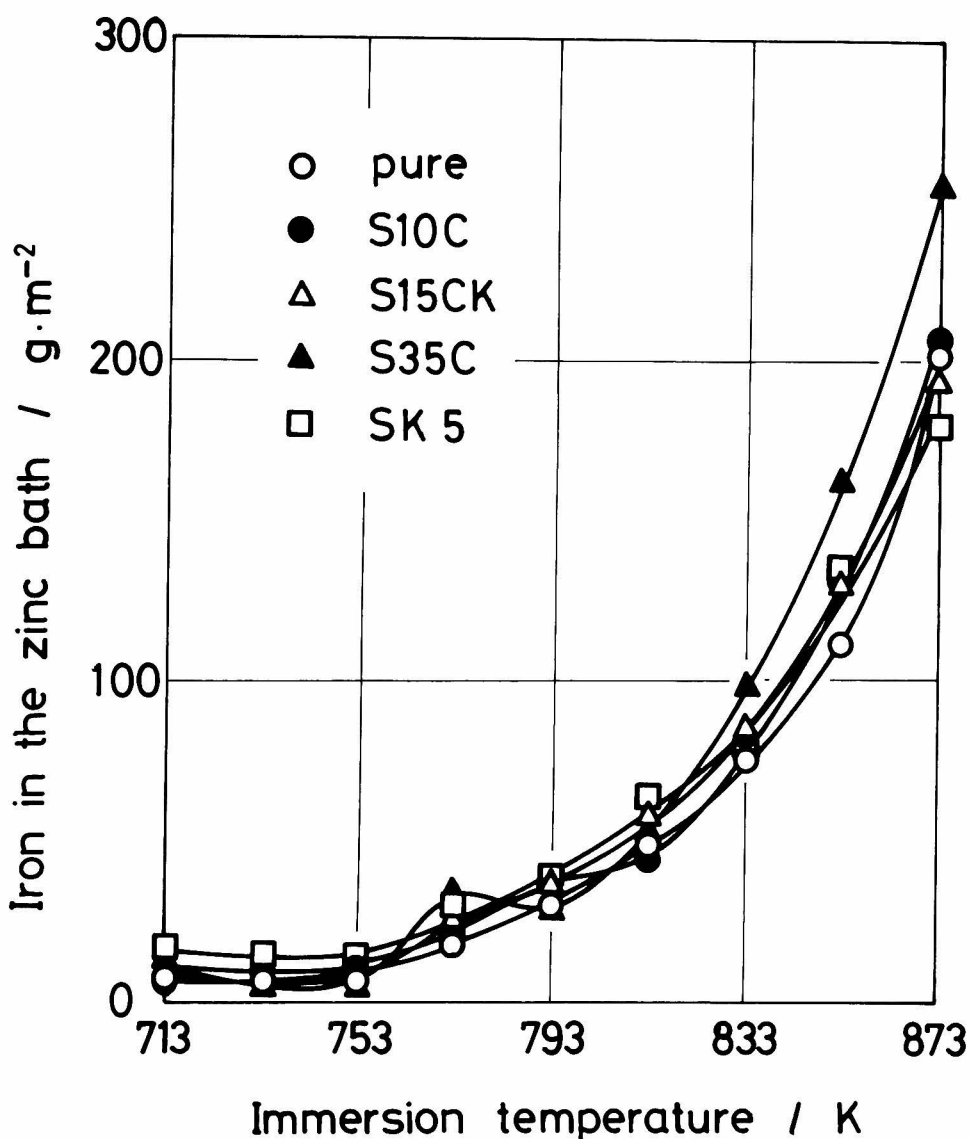


Fig. 4—6 Relation between the quantity of iron dissolved into the zinc bath ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various full-annealed steels immersed into the zinc bath for 600 s.

なるが、一般に浸漬温度の上昇とともに増加し、813 K (540℃) 以上の浸漬温度においては全反応鉄量と同じ浸漬温度依存性を示す。浸漬時間が長くなるにつれて S15CK および S35C の場合には 713 K (440℃) 浸漬における値が大きくなる。また、S10C, S15CK および S35C の場合には 3000 s および 6000 s 浸漬において 773 K (500℃) にピークを示す。各反応鉄量の対数と浸漬時間の対数との間には浸漬時間を限定すれば直線関係が成り立つ。各炭素鋼についてこれらの関係を整理して Table 4-7 ~ Table 4-10 に示す。全反応鉄量に対する時間指数は、いずれの鋼の場合にも 713 K (440℃) において約 1.0 であり、直線則が成立しており、S15CK と SK5 の場合には 733 K (460℃) の場合にも約 1.0 であるが、浸漬温度の上昇とともに小さくなり、813 K (540℃) 以上では 0.7 ~ 0.8 の値となる。全反応鉄量と同様に、合金層中の鉄量に対する時間指数は、713 K (440℃) 浸漬の場合いずれの鋼においても約 1.0 であり、S15CK および SK5 の場合には 733 K (460℃) においても約 1.0 であるが、853 K (580℃) 以上ではいずれの鋼の場合にも 0.5 以下である。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量に対する時間指数は、一般に 0.7 以上の値である。

3.2 セメントタイト粒の存在効果

3.2.1 光学顕微鏡観察

浸炭異常組織を有する鋼上に 733 K (460℃), 600 s 浸漬で形成される合金層の一例として本章第 2 節 2.1 項で述べた試料 1 上に形成された合金層を Photo. 4-9(a) に示す。Photo. 4-9(b) は、長時間腐食して鋼素地組織を出した写真と Photo. 4-9(a) の写真を合成した写真である。この浸漬条件で浸炭異常組織を有する試料 1 および試料 2 上に形成される合金層は、鋼素地側より Γ 層, δ_1 層, および ζ 層の順であり、合金層/鋼素地界面には鋼素地側より突起が認められる。この合金層/鋼素地界面に存在する突起は、Photo. 4-9(b) に示すとおり鋼素地中のセメントタイトと繋っている。また、合金層中には矢印で示すとおり小粒子が存在するが、この小粒子については次節で述べる。合金層/鋼素地界面にセメントタイト突起が存在すると、Photo. 4-10 に示すとおり ζ 層が η 層側および δ_1 層側へ広がり、 δ_1 層が薄くなる場合がある。この場合、セメントタイト突起先端と合金層との間には隙間が認められる。

773 K (500℃), 600 s 浸漬で浸炭異常組織を有する鋼上に形成される合金層の一例として、試料 1 上に形成された合金層を Photo. 4-11 に示す。この浸漬条件で形成される合金層は、試料 1, 試料 2 ともに素地側より順に Γ 層, δ_1 層, および ($\delta_1 + \eta$) 層よりなり、合金層/鋼素地界面に鋼素地中のセメントタイトの突起が存在する。また、合金層中には 733 K (460℃) 浸漬と同様に矢印で示す小粒子が認められる。Photo. 4-12 に

Table 4 — 7 Experimental form of the expression for the
variation of the quantities of iron reacted
with zinc for annealed S10C ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with
immersion time (s) for various immersion
temperature (K).

Temperature	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	0.184 ± 0.94	0.138 ± 0.97	0.944 ± 0.34
733	2.298 ± 0.45	2.822 ± 0.38	0.263 ± 0.55
753	0.463 ± 0.74	0.357 ± 0.73	0.081 ± 0.79
773	$1.052 \pm 0.61^*$	$0.974 \pm 0.51^*$	$0.084 \pm 0.86^*$
793	0.531 ± 0.75	0.765 ± 0.54	0.306 ± 0.76
813	1.192 ± 0.68	3.928 ± 0.35	0.187 ± 0.87
833	0.945 ± 0.75	2.360 ± 0.25	0.603 ± 0.79
853	1.064 ± 0.78	1.336 ± 0.27	0.605 ± 0.84
873	1.451 ± 0.79	2.443 ± 0.15	1.368 ± 0.79

Range of immersion time (s) :

* : (60—1200), no mark : (60—6000)

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

Table 4 — 8 Experimental form of the expression for the
variation of the quantities of iron reacted
with zinc for annealed S15CK ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with
immersion time (s) for various immersion
temperature (K).

Temperature	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	0.546 ± 0.94	0.520 ± 0.92	0.024 ± 1.00
733	$0.302 \pm 0.90^{*1}$	0.177 ± 0.96	$0.379 \pm 0.50^{*1}$
753	$1.125 \pm 0.59^{*2}$	$1.048 \pm 0.54^{*2}$	$0.094 \pm 0.77^{*2}$
773	$0.593 \pm 0.71^{*3}$	$0.981 \pm 0.53^{*3}$	$0.038 \pm 1.01^{*3}$
793	0.856 ± 0.71	0.943 ± 0.54	0.161 ± 0.85
813	0.890 ± 0.71	1.283 ± 0.37	0.193 ± 0.87
833	0.966 ± 0.74	1.280 ± 0.25	0.394 ± 0.84
853	0.958 ± 0.77	1.912 ± 0.14	0.559 ± 0.85
873	1.262 ± 0.76	1.929 ± 0.091	1.250 ± 0.80

Range of immersion time (s) :

*¹ : (60—3000), *² : (60—600), *³ : (60—1200),

no mark : (60—6000)

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

Table 4 — 9 Experimental form of the expression for the
variation of the quantities of iron reacted
with zinc for annealed S35C ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with
immersion time (s) for various immersion
temperature (K).

Temperature	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	0.213 ± 0.94	0.145 ± 0.98	0.141 ± 0.67
733	$0.753 \pm 0.70^*$	$0.782 \pm 0.69^*$	—
753	$0.644 \pm 0.70^*$	$0.459 \pm 0.74^*$	$0.174 \pm 0.60^*$
773	$0.931 \pm 0.67^*$	$0.370 \pm 0.73^*$	0.645 ± 0.59
793	$0.794 \pm 0.71^*$	$0.635 \pm 0.66^*$	0.187 ± 0.80
813	$1.071 \pm 0.70^*$	$1.392 \pm 0.50^*$	$0.288 \pm 0.83^*$
833	1.050 ± 0.74	4.525 ± 0.66	0.426 ± 0.85
853	1.339 ± 0.75	5.044 ± 0.12	0.752 ± 0.83
873	1.303 ± 0.81	4.899 ± 0.10	1.098 ± 0.85

Range of immersion time (s) :

* : (60—1200), no mark : (60—6000)

— : not determined

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

Table 4—10 Experimental form of the expression for the variation of the quantities of iron reacted with zinc for annealed SK5 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temperature	Fe (total)	Fe (alloy)	Fe (zinc)
713	0.292 ± 0.99	0.230 ± 1.03	—
733	0.356 ± 0.99	0.256 ± 1.04	—
753	$0.967 \pm 0.71^*$	$0.879 \pm 0.70^*$	$0.081 \pm 0.81^*$
773	1.155 ± 0.64	1.677 ± 0.54	0.068 ± 0.86
793	1.485 ± 0.61	1.651 ± 0.49	0.281 ± 0.76
813	1.207 ± 0.67	0.666 ± 0.60	0.821 ± 0.67
833	1.669 ± 0.78	1.488 ± 0.52	0.656 ± 0.76
853	3.823 ± 0.59	5.442 ± 0.22	1.692 ± 0.68
873	2.886 ± 0.68	1.379 ± 0.055	1.161 ± 0.79

Range of immersion time (s):

* : (60—1200), no mark : (60—6000)

— : not determined

Fe (total) : iron mass loss

Fe (alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe (zinc) : iron dissolved into the zinc bath

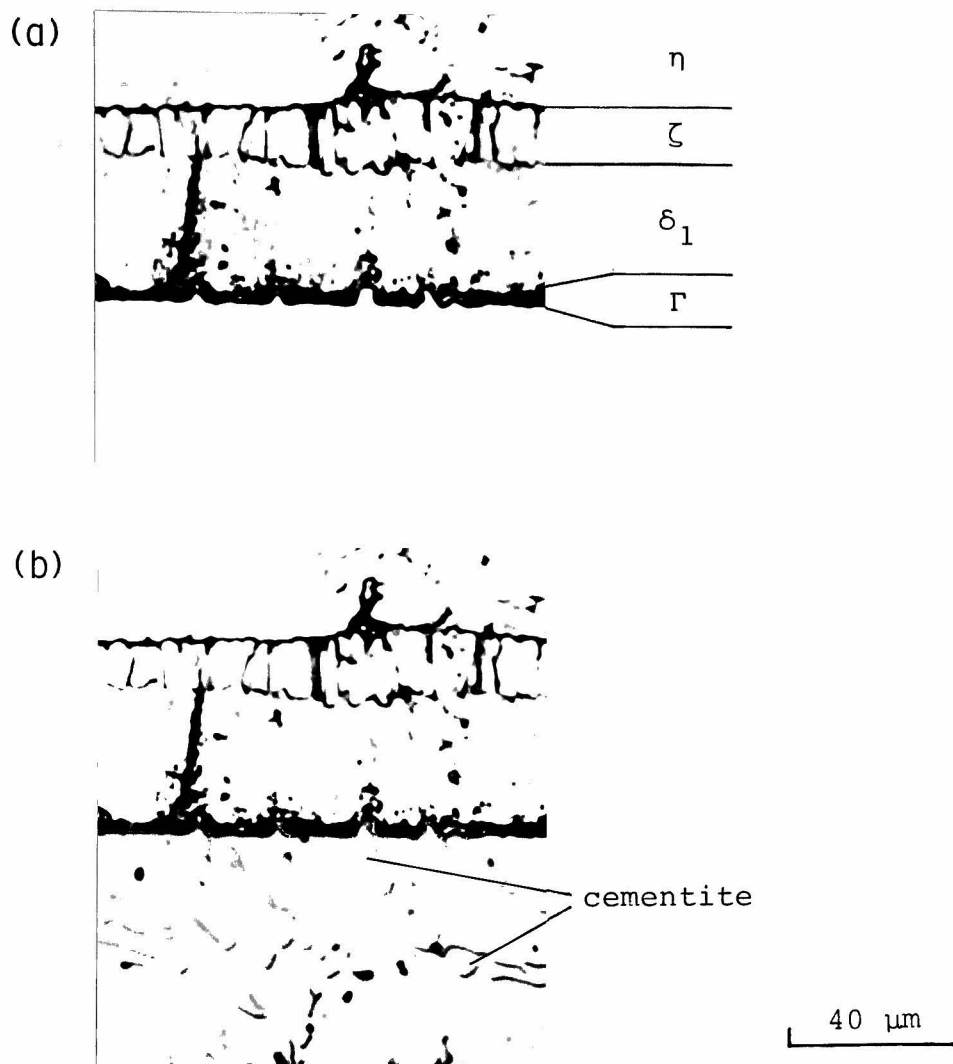


Photo. 4—9 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

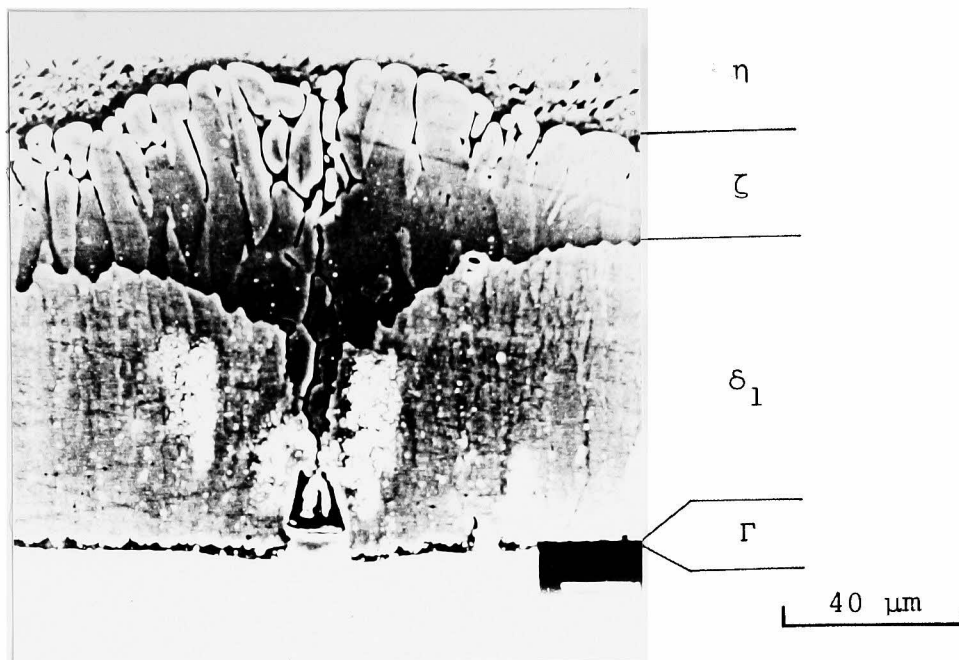


Photo. 4—10 Structure of the alloy layer formed on the sample 2 immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s. A zeta layer near Fe_3C projection is thicker than the other part of the zeta layer.

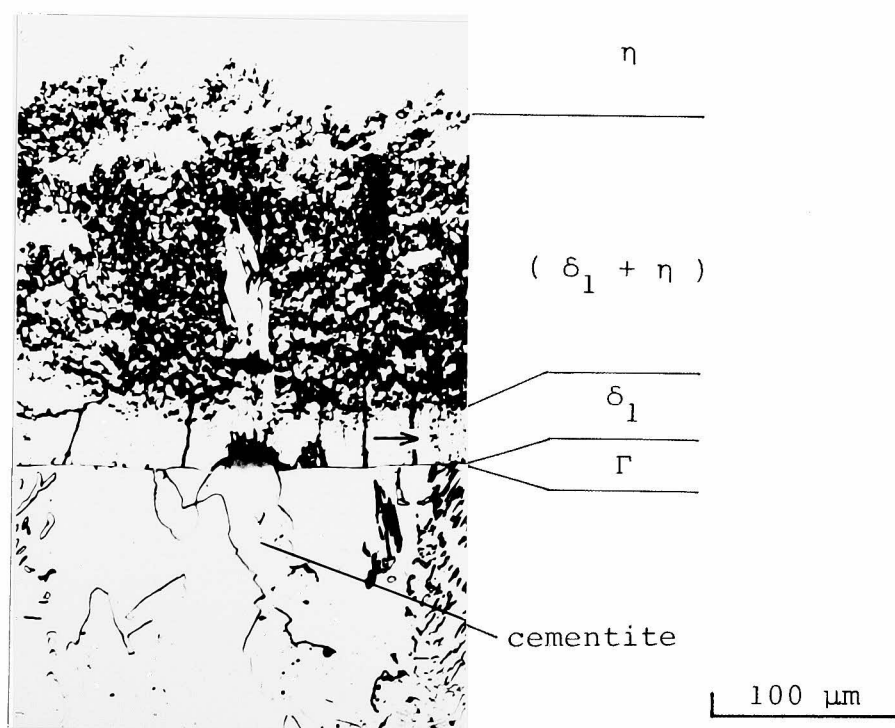


Photo. 4—11 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed into the zinc bath at 773 K for 600 s.

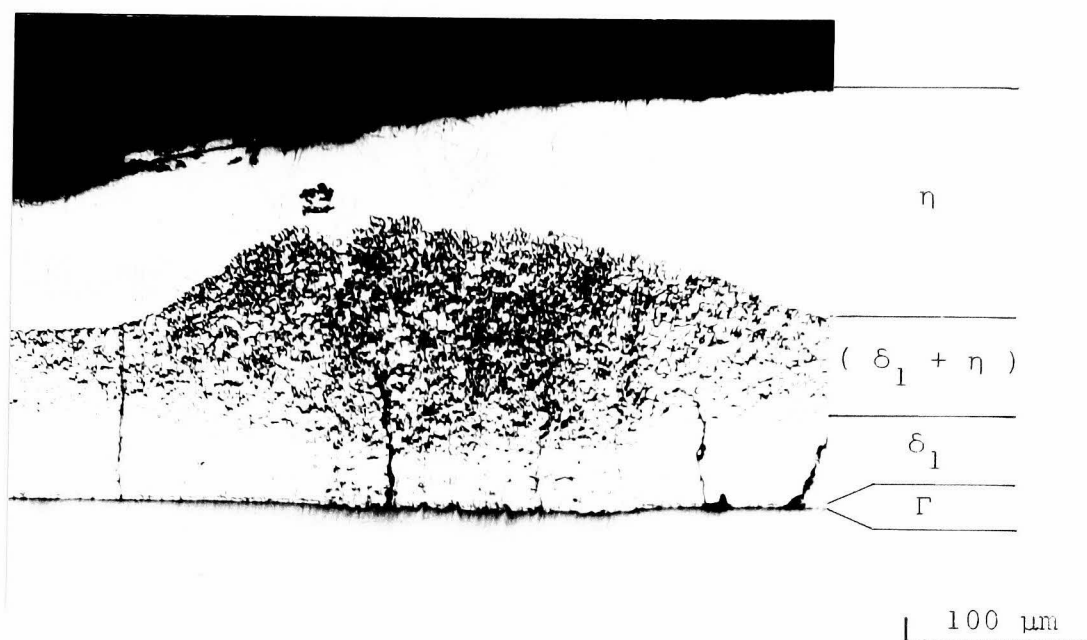


Photo. 4-12 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed into the zinc bath at 773 K for 600 s. A $(\delta_1 + \eta)$ layer shows an outburst structure.

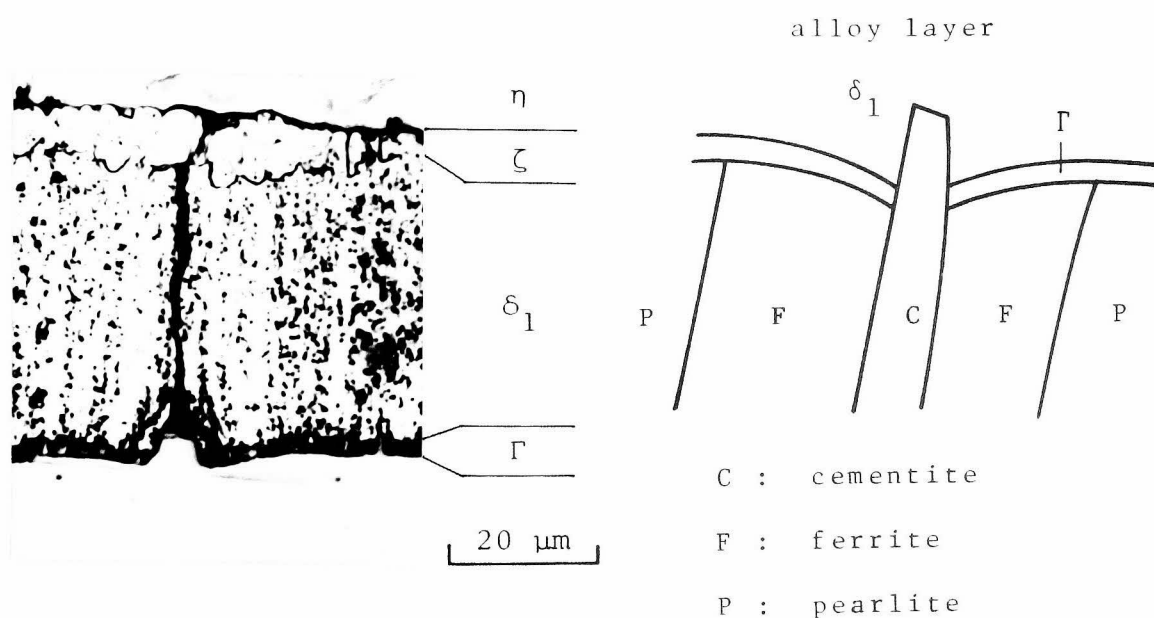


Photo. 4-13 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s which shows a concave Fe_3C /ferrite interface.

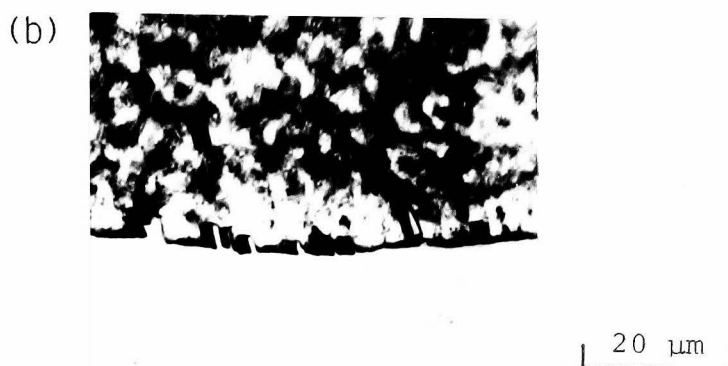
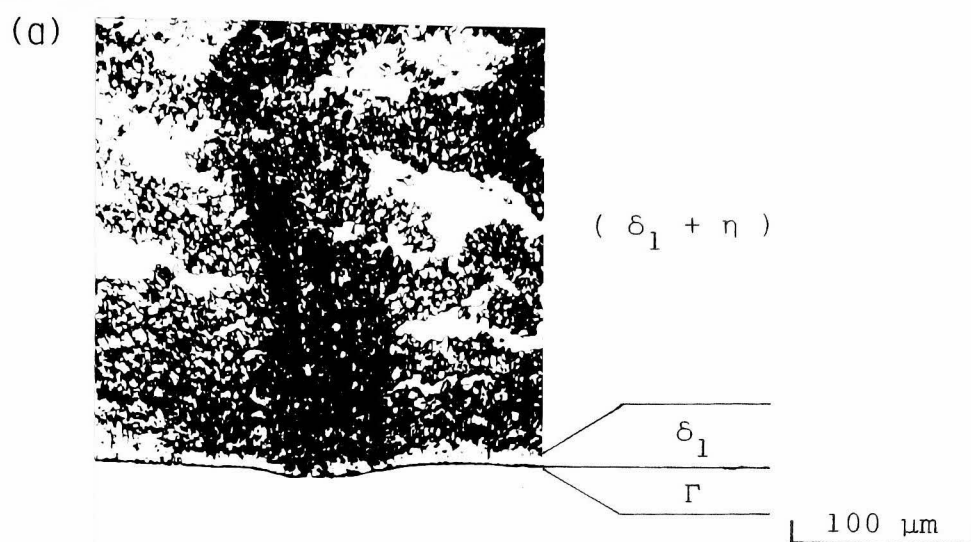
Photo.4-11と同様に773 K (500℃), 600 s 浸漬によって試料1上に形成された合金層を示す。この部分は合金層／素地界面に突起が多く認められる箇所であり、($\delta_1 + \eta$)層が他の部分に比して厚く成長し、 η 層中へ扇状に広がったoutburst組織を呈し、この部分の δ_1 層は薄い。

浸炭後の試料は、Photo.4-1に示すとおりフェライト、パーライト、セメンタイトが共存する組織である。このフェライト組織、パーライト組織、セメンタイト組織おののの溶融亜鉛に対する反応性を定量的に明らかにするには、それぞれの組織における反応鉄量を明らかにしなければならないが、各組織のみを取り出して反応鉄量を求めることは難しい。しかし、鋼素地組織の溶融亜鉛に対する反応性は、合金層／鋼素地界面の起伏により定性的に判断することができる。すなわち、合金層／鋼素地界面が鋼素地側へ入り込んだ箇所は反応性が高く反応が速く進行したことを示しており、逆に合金層側へ突出した箇所は反応性が低く反応が遅く進行したことを示す。

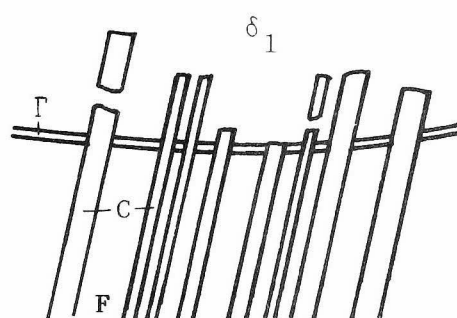
浸漬温度733 K (460℃)においては、Photo.4-9に示すとおり合金層／鋼素地界面に鋼素地中のセメンタイトが突起として存在するが、この突起以外には合金層／鋼素地界面に素地組織に対応した起伏は認められない。しかし、Photo.4-13の733 K (460℃), 600 s 浸漬で試料1上に形成された合金層の組織写真に示すような、セメンタイト突起とフェライトとの界面において合金層／鋼素地界面が鋼素地側に入り込んだ箇所が多数認められる。浸漬温度773 K (500℃)においては、Photo.4-12に示すとおり、合金層／鋼素地界面に突起が存在する箇所において界面が鋼素地側へ入り込んでおり、鉄—亜鉛間反応が速く進行している。Photo.4-14(a)に773 K (500℃), 600 s 浸漬によって試料1上に形成された合金層で、Photo.4-12と同様に合金層／鋼素地界面が鋼素地側へ入り込み、鉄—亜鉛間反応が激しく起っている箇所を示す。Photo.4-14(b)は同界面の拡大写真を示しており、界面には微小な突起が並んで観察される。これらの突起は、その大きさ、間隔から判断してパーライト部のセメンタイトと考えられ、浸漬温度773 K (500℃)の場合にはフェライト部よりパーライト部で鉄—亜鉛間反応が速いと考えられる。また、Photo.4-11に示すとおり、773 K (500℃) 浸漬においても733 K (460℃) 浸漬の場合と同様にセメンタイト／フェライト界面において合金層／鋼素地界面が鋼素地側へ入り込んでおり、この界面で鉄—亜鉛間反応が激しい。

3.2.2 走査型電子顕微鏡観察

Photo.4-15に733 K (460℃), 600 s 浸漬によって試料2上に形成された合金層の合金層／鋼素地界面の二次電子像を示す。界面には鋼素地側からの突起が存在し、合金層中には写真では黒く見える粒子が存在する。特に、セメンタイト突起の合金層側にはセメ



alloy layer



pearlite

C : cementite, F : ferrite

Photo. 4-14 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed into the zinc bath at 773 K for 600 s which shows a concave alloy layer / iron base interface.

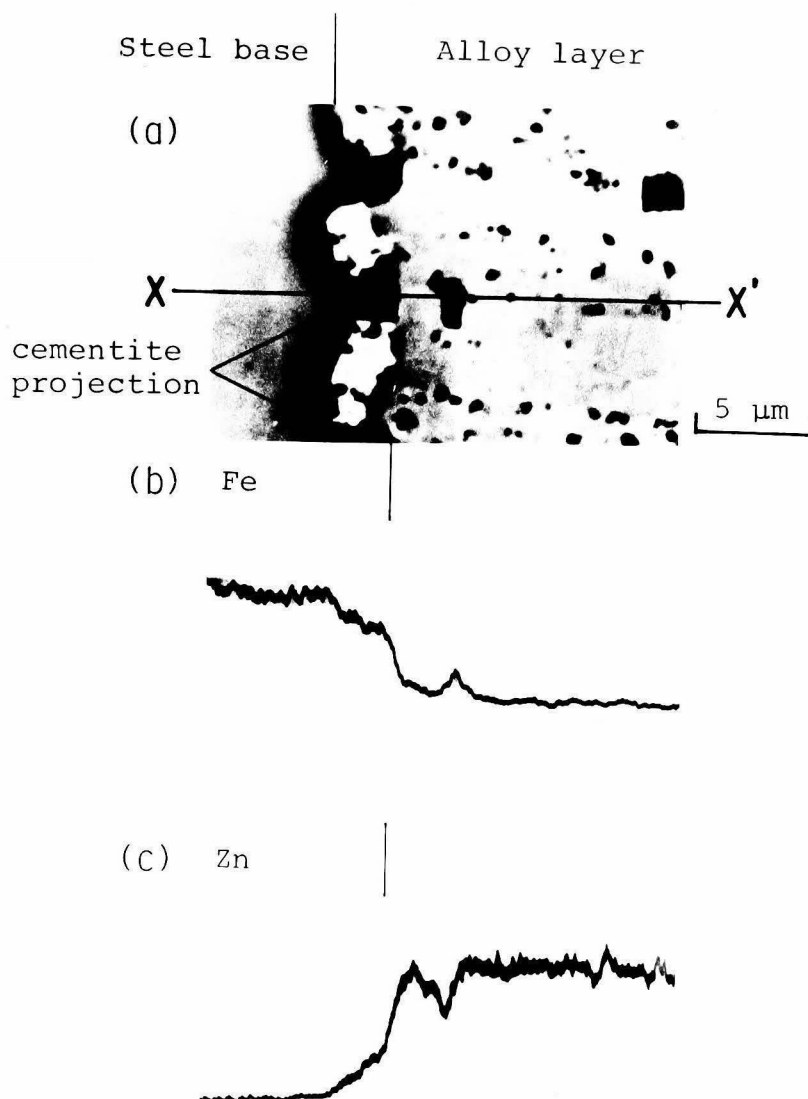


Photo. 4—15 Scanning electron micrographs of the alloy layer formed on the sample 2 immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s. (a) electron image, (b) Fe intensity profile, (c) Zn intensity profile

ンタイト突起が切断されたと考えられる大きな粒子が存在する。この写真中の $X-X'$ 線について Fe および Zn の X 線強度を求めてそれぞれ Photo. 4-15(b) および (c) に示す。Photo. 4-15(b) より、Fe は素地の水準から界面の突起部でやや減少し、合金層中ではさらに低下してほぼ一定水準となるが、黒い粒子中ではやや高くなる。Photo. 4-15(c) より、Zn は鋼素地から突起部になると増加し、合金層中ではさらに増加して一定水準となるが、黒い粒子中では低くなる。

773 K (500 °C), 600 s 浸漬によって試料 2 上に形成された合金層についても、合金層／鋼素地界面に存在するセメントタイト突起を通して鋼素地側から合金層へ向って Fe および Zn の X 線強度を求めた。得られた結果は Photo. 4-15(b) および (c) に示す 733 K (460 °C) 浸漬の場合と同じで、Fe は素地の水準から突起部でやや減少し合金層の水準となり、Zn は逆に素地の水準から突起部で僅かに増加し合金層の水準となる。また、黒い粒子中では合金層の水準に比べて Fe は高くなり、Zn は低くなる。

第 4 節 考 察

4.1 焼鈍材と溶融亜鉛との反応

4.1.1 合金層組織

純鉄と純亜鉛との固一液反応において、713 K (440 °C) 浸漬においては Photo. 4-5 に示すような Γ , δ_1 , ζ よりなる合金層が形成されるが⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、炭素鋼においては Photo. 4-2 に示すとおり ($\delta_1 + \eta$) 層が形成されるとともに ζ 層が Photo. 4-3 に示すような小さな結晶として形成され、純鉄の場合と大きく異なる。 ζ 層は結果で述べたごとく厳密には ζ と η との混合層であり、反応後亜鉛浴より取り出した直後に試料表面を石英棒でつくと容易に動くことにより、浸漬時においては半溶融状態である⁽²⁰⁾。したがって、純鉄の場合には合金層表面に形成される ζ 層が内部の δ_1 層を液体亜鉛から保護するが、炭素鋼の場合には δ_1 層表面は完全には ζ 相で被われず、部分的に液体亜鉛と接することにより ($\delta_1 + \eta$) が形成され、 δ_1 層の厚さが見掛け上薄くなると考えられる。733 K (460 °C) 浸漬によって形成される合金層は純鉄の場合には 713 K (440 °C) と同じであるが、炭素鋼の場合には Photo. 4-6 に示すとおり鋼種により異なり、S10C・S35C の場合には純鉄と同じ順序の合金層が形成され、S15CK の場合には 1200 s より長い浸漬時間の浸漬において S10C と同様の合金層が形成される。したがって、S10C・S35C および S15CK の長時間浸漬の場合には δ_1 層は ζ 相により亜鉛から保護された状態で成長する。このことは δ_1 層厚さが、これらの炭素鋼において 733 K (460 °C) にピークを示すことと対応する。また、これらの炭素鋼の場合には純鉄と同様に δ_1/ζ 界面は起伏に富んで

おり、純鉄の場合と同様に $\zeta \rightarrow \delta_1$ 反応⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が起っていると考えられる。753 K (480°C) 浸漬においてはいずれの鋼種においても柱状の ζ 結晶が形成され、個々の ζ 結晶間には η 相が存在する。以上のことから、713 K (440°C) ~ 753 K (480°C) の浸漬温度域においては鋼種によりその度合は異なるが、鋼中の合金元素は ζ 層の形成状態に影響を及ぼし、延いては他の合金層の生成・成長に影響を及ぼすと考えられる。

773 K (500°C) 以上の浸漬温度においてはTable 4—3 ~ Table 4—6 より ($\delta_1 + \eta$) 層の存在温度域が鋼種により異なり、また、SK 5 場合には合金層の剥離が起っても ($\delta_1 + \eta$) 層と η との界面が明確であり、さらには剥離後の合金層厚さが純鉄より厚いなどの違いがあるものの形成される合金層の種類は純鉄において形成される合金層の種類とはほぼ同じであり、合金層の剥離も起る。($\delta_1 + \eta$) はFe—Zn 2元系では相律により相として出現できないが⁽²¹⁾、3元系では相として出現できる。ところで、Stadelmaier ら^{(22)~(24)}、Jackel ら⁽²⁵⁾、Köster⁽²⁶⁾によりFe—Zn—C、Fe—Zn—Si 3元系についての研究がなされたが、これらの研究は実験温度域が狭い、また基礎となるFe—Zn系の状態図自身が改訂されていることもあって、炭素およびけい素がFe—Zn状態図に及ぼす影響を推測することは現時点では困難である。したがって、($\delta_1 + \eta$) の生成温度域が炭素鋼により異なるが、この現象が鋼中の炭素あるいは炭素以外に含まれているけい素などによる影響か否かを判断できない。しかし、($\delta_1 + \eta$) 相はKöster⁽²⁶⁾のFe—Zn—Si 3元系状態図においては793 K (520°C) 以上でしか出現しないが、本研究では713 K (440°C) においても存在することから ($\delta_1 + \eta$) 層は先に述べたごとく純鉄の場合と同様に δ_1 相中に亜鉛が侵入してできた見掛けの相と考えられる。炭素鋼において813 K (540°C) あるいは833 K (560°C) においても ($\delta_1 + \eta$) 層が形成されることは、剥離後の合金層厚さが純鉄より炭素鋼の場合が厚く、SK 5 では ($\delta_1 + \eta$) 層と η との境界が明瞭であることなどから判断すると、亜鉛が侵入したあとの δ_1 相の分裂の度合に関係があると考えられる。

合金層／鋼素地界面の鋼素地はPhoto. 4—6 に示すとおり腐食されずに白く見える。Jackel ら⁽²⁵⁾は、合金層／鋼素地界面に100 μ m程度の白い部分を観察しており、これをCarbon impoverished zone と名付けて炭素がこの部分には存在しないと考えている。しかし、この領域はPhoto. 4—8 に示すとおり界面近傍まで炭素（セメンタイト）が存在している。通常の腐食操作により鋼素地の中心部にパーライト組織が認められることから、FeとZnのイオン化傾向の差により合金層と鋼素地との間に局部電池が形成され、界面近傍の鋼素地が陰極防食されたと考えられる⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

合金層中に認められる黒い粒子は、 Fe_3ZnC ^{(22)~(25)}と考えられるが、このことについては4.3項で考察する。

4.1.2 合金層厚さ

全合金層厚さは、Fig.4—1より713 K (440℃)～753 K (480℃)においては純鉄と各炭素鋼との間に大きな差を示す。この差は、Fig.4—2に示すごとく ζ 層厚さが各試料により異なることに起因する。 ζ 層厚さの成長の時間指数をみると、純鉄の場合には0.5以下なのに比して炭素鋼の場合にはTable 4—3～Table 4—6に示すごとく大きな値であり、713 K (440℃)浸漬においてはいずれの炭素鋼においてもほぼ1である。すなわち、 ζ 層の成長は放物線則に従っておらず、炭素鋼上に生成する ζ 層は拡散律速により成長しない。また、713 K (440℃)～753 K (480℃)における全合金層厚さすなわち ζ 層の厚さは、713 K (440℃)より753 K (480℃)の方が薄い。このような逆温度依存性は、0.24%Si鋼についてPierre⁽²⁹⁾が報告しているのみで、ほかには見当たらない。 ζ 層の形成状態およびHorstmannら⁽¹³⁾⁽³⁰⁾の報告などから ζ 相の核生成・成長に及ぼす鋼中の合金元素の影響がこの逆温度依存性の主な原因の一つと考えられるが、Fe—Zn—C系^{(22)～(25)}あるいはFe—Zn—Si系⁽²⁶⁾の状態図からは何の示唆も得られず、この逆温度依存性は ζ 層が直線則にしたがって成長することとともに今後の検討課題である。

773 K (500℃)～793 K (520℃)付近の温度域においては($\delta_1 + \eta$)層厚さが全合金層厚さを支配するが、この温度域における($\delta_1 + \eta$)層の成長もTable 4—3～Table 4—6に示すごとく ζ 相と同様に一般にはその時間指数が0.5より大きな値であり、拡散律速により成長しない。前述の ζ 層も厳密には ζ と η との混合層であることから液相 η が関与した混合層は拡散律速により成長するのではなく、その成長速度は放物線則より速い。また、($\delta_1 + \eta$)層は3元系反応により出現した相でなく、純鉄と同様に δ_1 相の成長とともに δ_1 相中へ液体亜鉛が侵入してできた見掛けの相と考えられるので、($\delta_1 + \eta$)層が773 K (500℃)～793 K (520℃)付近に厚さのピークを示すことは第2章第4節において述べた純鉄と純亜鉛との反応において($\delta_1 + \eta$)層がピークを示すことに対する考察と同様に2つの因子に起因する。

δ_1 層厚さは、一般に2浸漬温度にピークを示す。733 K (460℃)における δ_1 層厚さのピークは、先に述べた ζ 相による δ_1 相の保護による。 δ_1 層厚さの高温側のピークは、833 K (560℃)以上では δ_1 層が亜鉛中へ剥離するために δ_1 層厚さが薄くなることに起因する。 δ_1 層厚さがSK5においては773 K (500℃)にのみピークを示すことは、SK5の場合には($\delta_1 + \eta$)層と η との境界が明確に区別できることなど、この鋼における($\delta_1 + \eta$)層の剥離が他の炭素鋼と異なるために δ_1 層が厚く形成されるためと考えられる。

4.1.3 反応鉄量

Fig.4—1およびFig.4—5を比較すると、全合金層厚さと合金層中の鉄量とはほぼ同じ

浸漬温度依存性を示す。このことは、Fig. 4—2 に示すごとく全合金層厚さが、温度域により合金相の種類は異なるが主たる一つの合金層の厚さの変化に依存することで説明できる。亜鉛浴中へ溶出した鉄量は高浸漬温度側で浸漬温度依存性が大きい。これは 833 K (560℃) 以上においては、 δ_1 相が亜鉛中へ剥離するために合金層中の鉄量が亜鉛浴中へ移行することに起因する。S10C・S15CK・S35C の場合に、亜鉛浴中へ溶出した鉄量が 773 K (500℃) にピークを示すのは ($\delta_1 + \eta$) 層の剥離に起因するが、SK5 の場合には剥離の度合が異なるのでピークを示さない。全反応鉄量の浸漬温度依存性は、Fig. 4—4 ~ Fig. 4—6 を比較すると、合金層中の鉄量および亜鉛浴中へ溶出した鉄量の浸漬温度依存性が重複しており、713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) では主として合金層中の鉄量の浸漬温度依存性に、813 K (540℃) 以上では溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の浸漬温度依存性と同じ依存性を示す。このことは Table 4—7 ~ Table 4—10 に示す各反応鉄量の時間指数を比較することによっても明らかである。また、全反応鉄量の時間指数を純鉄のそれらと比較すると、713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) の浸漬温度域においては一般に炭素鋼の時間指数が純鉄のそれより大きい。773 K (500℃) 以上の浸漬温度においては、853 K (580℃) および 873 K (600℃) 浸漬において純鉄の方が炭素鋼より僅かに大きい時間指数を示すものの全般的にはほぼ同じ時間指数となる。この結果は組織観察の結果と対応する。

4.2 セメントタイト粒の存在効果

浸炭異常組織を有する鋼上に 733 K (460℃), 600 s 浸漬で形成された合金層(Photo. 4—9) と同じ浸漬条件で純鉄上に形成された合金層とを比較すると、合金層中の小粒子と合金層／鋼素地界面の突起とが両者で異なる。両試料の素地組織を比較すると、炭素（セメントタイト）の存在が相違することから、両試料上に形成される合金層の差異は炭素に起因する。合金層中の小粒子は、先に述べたごとく炭素鋼においても認められ、Photo. 4—15 に示すごとく Fe および Zn を含む。また、日本電子製 J E O L J X A—35 型を用いて合金層中の粒子を研究すると炭素が存在していることが明らかとなった。したがって、これらの黒い粒子は Stadelmaier ら^{(22)~(24)}, Jackel ら⁽²⁵⁾ が報告している Fe_3ZnC である。Photo. 4—9 および Photo. 4—11 より、合金層／鋼素地界面の突起は素地のセメントタイトが合金層中へ残ったものである。鉄—亜鉛間の反応性は合金層／鋼素地界面の凸凹により判断することができる⁽³¹⁾。すなわち、セメントタイトは合金層へ突起として残ることから周囲のフェライトに比べて亜鉛と反応しにくいと考えられるが、Photo. 4—15 に示すごとくセメントタイト突起の先端部に Zn が存在することより亜鉛と反応していることが明らかである。さらに、Photo. 4—14(b)あるいは Photo. 4—15(a)より、これらのセメントタイト突起は合金層の成長とともに切断されて合金層中に粒子として残留し、これ

がPhoto. 4—2あるいはPhoto. 4—6(c)に見られる黒い粒子の列が形成される原因である。

Photo. 4—10に示すような特異な層の形成状態は、鉄表面上にマーカーを置いて溶融亜鉛と反応させた場合にも得られる⁽¹⁶⁾⁽³²⁾。Photo. 4—10に示す場合、セメンタイト突起の先端と合金層との間には隙間が認められることから、試料表面に存在したセメンタイトが溶融亜鉛とぬれずにbare spot となり、マーカーと同じ役割を演じたと考えられる。

セメンタイト自身はフェライトより亜鉛と反応しにくいにもかかわらず、パーライト組織においては鉄—亜鉛間反応が激しくなるが、この原因についてはこれまで明らかにされていない。Photo. 4—11およびPhoto. 4—13より、セメンタイト／フェライト界面は素地側へ入り込んでおり、この箇所で鉄—亜鉛間反応が速く進行している。したがって、パーライト部において鉄—亜鉛間反応が速い原因はフェライト／セメンタイト界面が形成されることに起因する。また、合金層／鋼素地界面に突起として残るセメンタイトは反応が進行するにつれて亜鉛と反応し Fe_3ZnC を形成するとともに切断されて合金層中へ残留する。層状の Fe_3ZnC が反応の進行とともに切断されずにそのまま合金層中に残るとすれば、亜鉛はこの細長い Fe_3ZnC の層間を反応界面まで移動しなければならず、反応の進行が抑制されると考えられる。したがって、セメンタイトが Fe_3ZnC を形成して切断されることも鉄—亜鉛間の反応を速くする原因の一つと考えられる。このようなセメンタイトの効果のために、773 K (500℃) 浸漬においてはパーライト部のごとくセメンタイト突起が多数存在する部分において鉄—亜鉛間反応が速く進行し、合金層／鋼素地界面が鋼素地側へ入り込む。733 K (460℃) 浸漬においても773 K (500℃) 浸漬と同様にフェライト／セメンタイト界面において鉄—亜鉛間反応が速く進行するが、733 K (460℃) 浸漬の場合には773 K (500℃) 浸漬に比べると反応速度がゆるやかなため、フェライト組織とパーライト組織とにおける溶融亜鉛との反応性に大きな差が現われず、素地組織に対応した合金層／鋼素地界面の起伏が認められないと考えられる。

最後に、反応鉄量を決定する場合に形成された合金層を塩酸で溶解除去する。実用炭素鋼上に形成された合金層を溶解除去するとき、溶解液中に黒色の浮遊物が認められる。そこで、この黒色浮遊物についてX線解析した結果、FeSiを確認した。このことは鋼中のけい素が合金層／鋼素地界面あるいは合金層中でFe—Zn—Si 3元反応によりFeSiを形成したことを意味する。

第5節 要 約

本章においては、(1)実用炭素鋼S10C, S15CK, S35CおよびSK5の焼鈍材と溶融亜鉛との反応および(2)浸炭異常組織を有する鋼と溶融亜鉛との反応を研究し、純鉄と純亜鉛との

反応において得られた結果と比較・検討して考察することにより鋼中に存在する炭素が鉄—亜鉛間反応に及ぼす影響を明らかにした。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 焼鈍した炭素鋼上に形成される合金層は、浸漬温度により異なり、一般に(i) ζ 層が主たる合金層である 713 K (440℃) ~ 753 K (480℃), (ii) ($\delta_1 + \eta$) 層が主たる 773 K (500℃) ~ 813 K (540℃), (iii) δ_1 層が主たる 833 K (560℃) ~ 873 K (600℃) の3温度域に分けられる。 ζ 層は 713 K (440℃) 浸漬においては全ての炭素鋼で、また 733 K (460℃) 浸漬においては S15CK と SK5 において細かい結晶よりなり、厳密には ζ と η の混合層で、浸漬時には半熔融状態である。

(2) S10C, S15CK および S35C 上に形成された合金層中には黒い粒子の列が認められ、SK5 上に形成された合金層中には全面に粒子が観察される。これらの粒子は、素地中のセメンタイトが亜鉛と反応し、合金層の成長とともに切断されて Fe_3ZnC 3元炭化物として合金層中に残存したものである。また、これらの黒い粒子の列が存在する部分の ζ 結晶は粒が細かい。

(3) 液相 η の関与した ζ 層および ($\delta_1 + \eta$) 層の成長速度は放物線則より速く、これらの層は拡散律速によって成長しない。

(4) 合金層中の鉄量は、形成される合金層に依存して変化し、熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は合金層の剥離に大きく依存する。また、全反応鉄量は合金層中の鉄量と熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の変化が重複して変化する。

(5) 鋼中に存在するセメンタイトは、合金層／鋼素地界面まで存在し、セメンタイトは合金層中に突起として残存する。このセメンタイト突起の先端は亜鉛と反応している。

(6) セメンタイト突起が存在する箇所における合金層組織は、浸漬温度 733 K (460℃) においてはほとんど変化しないが、浸漬温度 773 K (500℃) においては ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く成長して扇状の outburst 組織を呈し、合金層／鋼素地界面が鋼素地側へ入り込む。

(7) 鉄—亜鉛間の反応は、733 K (460℃), 600 s 浸漬ではフェライト部とパーライト部ではほとんど変わらないが、773 K (500℃), 600 s 浸漬においてはフェライト部よりパーライト部で激しい。また、いずれの温度においてもフェライト／セメンタイト界面において鉄—亜鉛間の反応が激しい。

(8) パーライト組織において鉄—亜鉛間の反応が激しいのは、反応性が高いフェライト／セメンタイト界面が形成されること、および合金層／鋼素地界面に突起として存在するセメンタイトが亜鉛と反応して Fe_3ZnC となるとともに合金層が成長するにつれて切断されることに起因する。

(9) 炭素鋼上に形成された合金層を溶解除去する際に黒い FeSi 粒が溶液中に残留する。

最後に、本章で得られた結果から炭素鋼を熔融亜鉛めっきするには、現在行われている熔融亜鉛めっき温度より 20 K (20℃) ほど高い温度で操業を行えば鋼種によらず同じ亜鉛めっき被覆が得られるものと期待される。

本章の参考文献

- (1) H. Bablik: "Galvanizing hot dip", E. and F. N. Spon. Ltd., (1950).
- (2) H. Bablik, F. Götzl and P. Kukaczka: Sheet Metal Ind., **29** (1952), 173.
- (3) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **29** (1958), 463.
- (4) H. Bablik: "Proc. of 5th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1959), 231.
- (5) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), 405.
- (6) D. Horstmann: "Proc. of 6th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1962), 319.
- (7) 阿部恵一: 金属表面技術, **14** (1963), 149.
- (8) W. Rädiker and W. Friehe: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 167.
- (9) D. Horstmann: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (10) 勝山隆善: "溶融亜鉛めっき", 理工図書, (1968), 107.
- (11) A. A. Hershman: "Proc. of 8th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- (12) W. Rädiker, A. Henkel and W. Friehe: "Proc. of 8th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 59.
- (13) D. Horstmann and F. K. Peters: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 75.
- (14) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1973), 871.
- (15) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **46** (1975), 137.
- (16) J. Mackowiak and N. R. Short: International Metals Reviews, **24** (1979), 1.
- (17) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42** (1978), 136.
- (18) H. Koga, Y. Uchiyama and T. Aki: Trans. JIM, **20** (1979), 290.
- (19) H. J. Böttcher: 鉛と亜鉛, **97** (1980), 30.
- (20) 古賀秀人, 内山休男, 土田耕助: 鉄と鋼, **68** (1982), 113.
- (21) 久松敬弘: "表面処理", 新制金属講座新版材料編, 日本金属学会, (1973), 18.
- (22) J. Hütter and H. H. Stadelmaier: Z. Metallkde., **49** (1958), 600.
- (23) H. H. Stadelmaier and L. J. Hütter: Acta Met., **7** (1959), 415.
- (24) H. H. Stadelmaier and W. K. Hardy: Metall., **14** (1960), 778.
- (25) G. Jackel, H. E. Bühler and L. Meyer: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip

- Galva.”, Industrial Newspapers Ltd., (1971), 107.
- (26) W. Köster: *Metallurgia*, **80** (1969), 219.
- (27) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1012.
- (28) 内山休男, 古賀秀人: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1018.
- (29) M. Pierre: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”,
International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 168.
- (30) D. Horstmann: “Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels”,
International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 86.
- (31) 内山休男, 古賀秀人, 田村今男: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1030.
- (32) C. Allen and J. Mackowiak: *J. Inst. Met.*, **91** (1962—1963), 369.

第 5 章 Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中の Siの影響

第 5 章 Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中のSiの影響

第 1 節 本章の目的

鋼中の不純物および合金元素が鉄と熔融亜鉛との反応に影響を及ぼすことは良く知られている^{(1)~(34)}。鋼中不純物としてのSiがFe-Zn間反応に影響を及ぼすことは1940年にSandelin⁽¹⁾によって報告されたごとく古くより分っていた。しかし最近まで、実際操業において鋼中のSiが熔融亜鉛めっきに及ぼす影響がほとんど問題とならなかったことから、Sandelin以後あまり研究されていない。ところが、近年、製鋼法に連続鋳造法が採用され始めてから、鋼中のSiが鋼板の熔融亜鉛めっきに及ぼす影響が問題となり、再び注目されてきた。すなわち、亜鉛鉄板あるいは熔融亜鉛めっき原板としてこれまでは主としてリムド鋼が用いられてきたが、連続鋳造法の出現によりSiキルド鋼がめっき原板として用いられるようになった。ところが、Siキルド鋼を熔融亜鉛めっきすると通常形成されるめっき層より厚いめっき層が形成され、第1章第1節Photo.1-1に示すように表面外観は灰色で金属光沢がなく、凹凸があり、焼けが生ずるなどのトラブルが生じた。この原因として鋼中のSiが考えられ、このSiの効果を打消すあるいは回避する方策が模索されている。

ところで、鋼中のSiがFe-Zn間反応に及ぼす影響についてはBablikら⁽³⁾、Sedzimirら⁽¹⁰⁾、Pearce⁽¹⁹⁾、Deyvillersら⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾が説明を試みているが、未だ統一的な反応機構についての見解は提出されていない。この原因としてはFe-Zn間反応に及ぼすSiの効果が現象論的にさえ十分に明らかにされていないばかりでなく、多くの研究が被覆重量あるいは全反応鉄量に着目して検討されており、形成される合金層への注目が十分になされておらず、合金層の形成状態・成長と反応鉄量とを総合的に検討していないため、および試料として実用鋼を用いたため、Si以外の元素の単独あるいはSiとの相互作用とが交絡しているためなどによると思われる。

そこで、本章では他の合金元素を含まないFe-Si2元合金を用い、広範な温度域・時間域におけるそれらの熔融亜鉛との反応について研究し、合金層の形成状態・成長と反応鉄量とを総合的に検討し、第2章で得られた純鉄と純亜鉛との反応について得られた結果と比較・検討することにより、Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中のSiの影響を説明する上で基礎となる知見を得ることを目的とする。

第 2 節 実験方法

2.1 供試料

電解鉄に所定量の金属シリコンを加え、高周波真空溶解して7種類のSi含有量の異なる合金を作製し、 $\phi 130\text{ mm}$ の金型に鋳込んだ。次いで、鋳込んだままのインゴットから機械加工に

より断面積 $25 \times 20 \text{ mm}^2$ の角柱を切り出し、一端に支持棒を通す $\phi 4 \text{ mm}$ の小孔を開けたのち角柱の軸に対して直角方向に約 2 mm 厚さに切断して平板を作製した。この平板の表面を研磨して鏡面とし、真空中で 1173 K (900°C) に1時間保持したのち炉冷し、再度研磨・脱脂して実験に供した。作製した Fe-Si 合金の化学分析値を Table 5-1 に示す。

亜鉛浴には JIS 規格の最純亜鉛地金 (99.995% 以上) を使用した。

Table 5-1 Chemical composition of Fe-Si alloys (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
Fe-0.10Si	—	0.10	0.04	0.003	0.007	0.02	0.02	0.02	—	0.002
Fe-0.25Si	—	0.25	0.04	0.005	0.007	0.02	0.02	0.02	—	—
Fe-0.73Si	—	0.73	0.04	0.004	0.006	0.02	0.02	0.01	—	—
Fe-0.97Si	—	0.97	0.04	0.004	0.006	0.02	0.02	0.01	—	0.011
Fe-1.15Si	—	1.15	0.04	0.004	0.006	0.02	0.02	0.01	—	—
Fe-1.84Si	—	1.84	0.04	0.003	0.006	0.02	0.02	—	—	0.005
Fe-2.84Si	0.01	2.84	0.04	0.003	0.004	0.02	0.02	—	—	0.006

— : not detected

2.2 反応条件

試料浸漬方法は、第2章第2節の実験方法で述べたとおりである。浸漬温度は、 713 K (440°C) から 20 K (20°C) 間隔に 873 K (600°C) までの9水準を採用した。浸漬時間は鋼中の Si 濃度の影響および浸漬温度の影響を明らかにする場合には 600 s 一定とし、高い反応性を示す Fe-0.10 mass%Si 合金および Fe-0.97 mass%Si 合金についての詳細な研究においては $60 \text{ s} \sim 6000 \text{ s}$ の範囲内の7水準を選んだ。

2.3 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法

合金層厚さ、全反応鉄量および合金層中の鉄量の測定方法は、第2章第2節の実験方法で述べたとおりである。

第2章の実験結果から、測定された全反応鉄量はおおの独立に求められた合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量との和にほぼ等しい。また、本章で行った実験の中から数種の実験条件の組合せを選んで3つの反応鉄量について検討したところ第2章と同様に全反応鉄量は他2反応鉄量の和にほぼ等しいことが明らかとなったので、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は全反応鉄量から合金層中の鉄量を差し引いて求めた。

得られた結果は、第2章で述べた純鉄と純亜鉛との反応についての結果と比較・検討されるが、第2章で使用した純鉄試料と本章で使用したFe-Si合金試料とでは試料表面積および厚さはほぼ同じだが形状が異なる。そこで、本章で用いるFe-Si合金と同じ試料形状を有する純鉄試料を用いて試験片形状が実験結果に及ぼす影響を検討したが、両形状の間に差異は認められなかった。そこで、次節の実験結果においては第2章で得られた純鉄についての結果を比較のために併記することとした。

第3節 実験結果

Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中のSiの影響を研究するために作製した7種の合金すべてについて9水準の温度について溶融亜鉛との反応性を研究し、得られた結果をまず3.1項において浸漬温度の影響について述べ、次いで純鉄と純亜鉛との反応において lower parabolic range, linear range, および upper parabolic range と呼ばれている3つの温度域のおおより 733 K (460℃), 773 K (500℃), および 873 K (600℃) を選び、これらの浸漬温度におけるSi濃度の影響を3.2項で述べる。さらに、得られた結果から反応性が高いことが明らかとなった Fe-0.10 mass% Si 合金および Fe-0.97 mass% Si 合金を選び、これらの合金と溶融亜鉛との反応性を 60 s ~ 6000 s, 713 K (440℃) ~ 873 K (600℃) の範囲について研究し、それぞれ3.3項および3.4項において述べる。

3.1 反応温度の影響

3.1.1 合金層組織

Fe-Si合金と溶融亜鉛との反応により生成する合金層として、すべての実験条件において鉄素地側より Γ 層、これにつづいて δ_1 層が形成されるが、 δ_1 層の亜鉛側に形成される合金層は、試料のSi濃度および浸漬温度により異なる。そこで、これらの関係をSi濃度—浸漬温度を両軸とした状態図としてまとめ、これをFig.5—1に示す。図に示すとおり、 δ_1 層上に合金層として ζ 層が形成される領域（領域Ⅰ）、 ζ 層および $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される領域（領域Ⅱ）、 $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される領域（領域Ⅲ）、およびいずれのFe-Zn化合物層も形成されない（ η 固溶体のみ）領域（領域Ⅳ）の4領域が認められ、領域Ⅰは低Si濃度・低浸漬温度および高Si濃度・低浸漬温度の2ヶ所に存在する。これら4つの領域における代表的組織をPhoto.5—1~Photo.5—4に示す。

領域Ⅰの代表組織として示されたPhoto.5—1は、Fe-2.84 mass% Si合金の713 K (440℃), 600 s 浸漬によって形成された合金層である。この写真によると ζ 相は柱状に成長し、これらの ζ 結晶間には η が侵入しているが、 ζ / δ_1 界面は鋼素地面に平行に形

成され、この界面近傍の ζ は密にならび完全な層を形成する。領域Ⅱの代表組織として示されたPhoto.5—2は、Fe-0.97 mass%Si合金の733 K (460℃), 600 s 浸漬によって形成された合金層である。この写真によると薄い δ_1 層につづいて非常に厚い、角ばっ

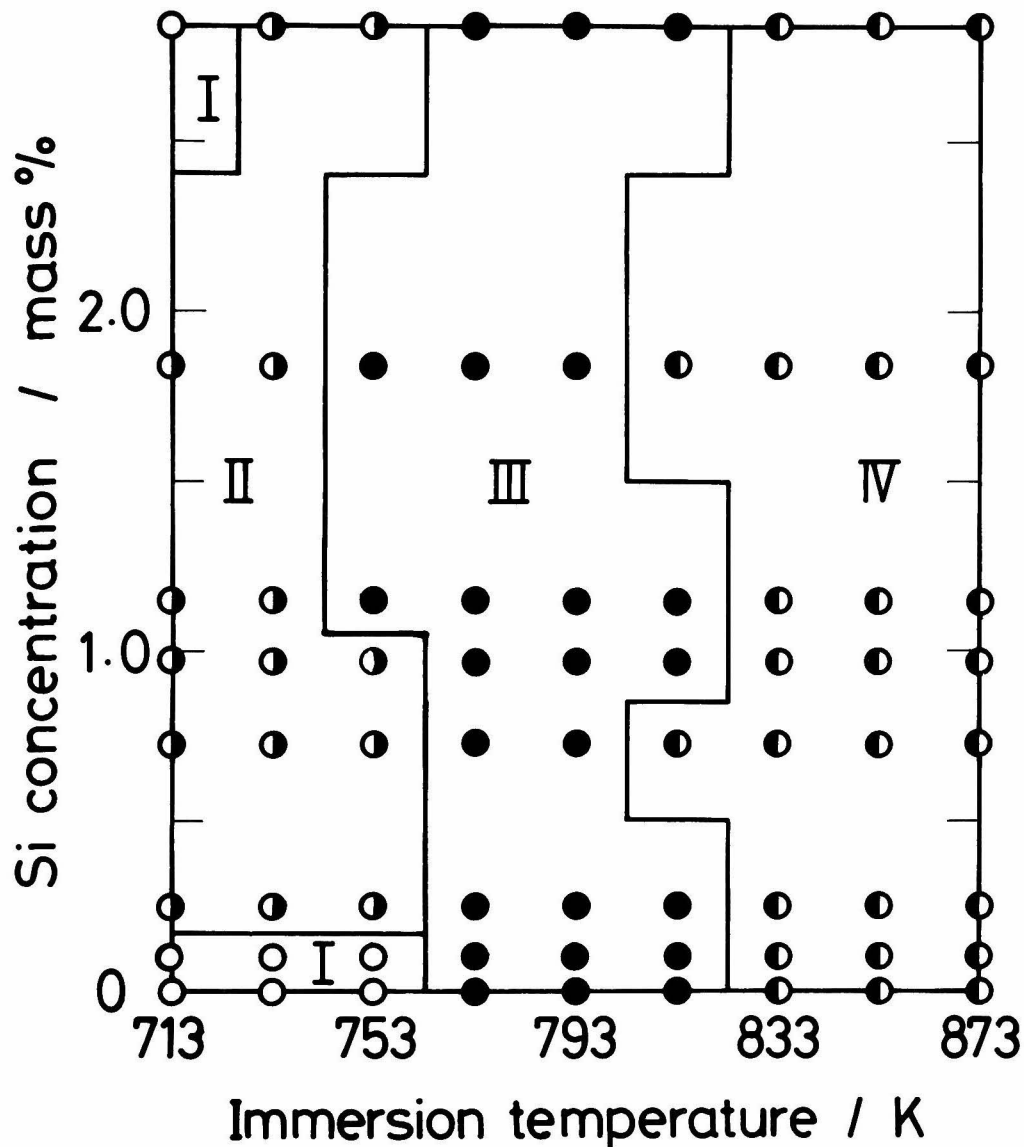


Fig. 5—1 Type of the alloy layer formed next to the delta 1 layer depending on Si concentration (mass %) and immersion temperature (K) for a 600 s immersion.

I : zeta

II : (delta 1 + eta) and zeta

III : (delta 1 + eta)

IV : no layer

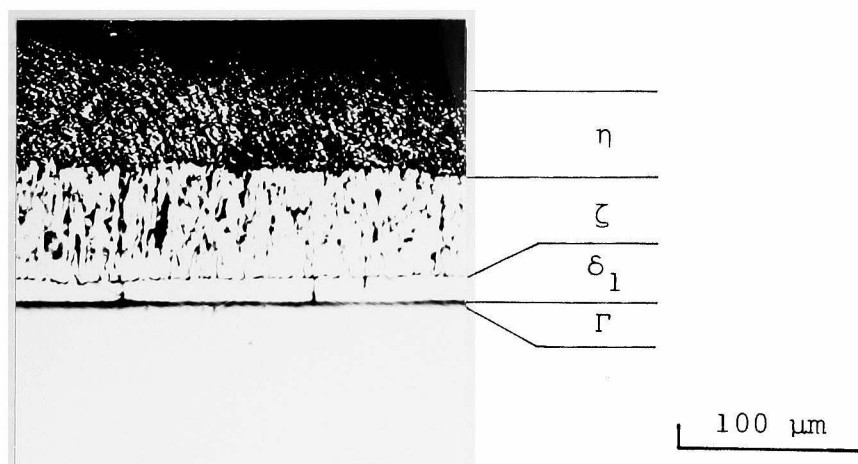


Photo. 5 — 1 Structure of the alloy layer formed on Fe—
2.84 mass % Si immersed into the zinc bath
at 713 K for 600 s.

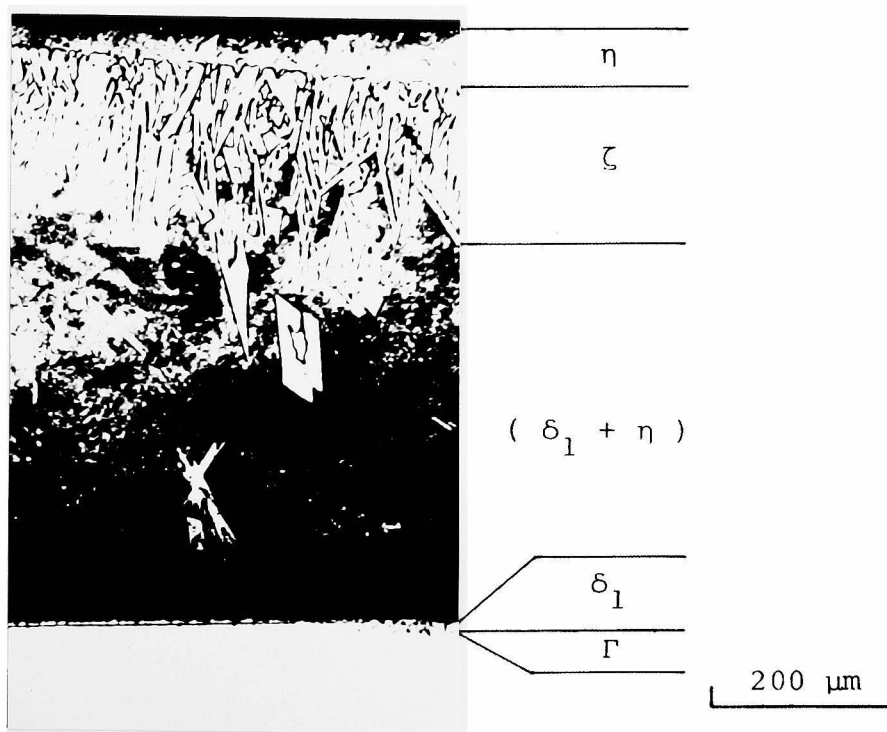


Photo. 5 — 2 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.97 mass % Si immersed into the zinc bath
at 733 K for 600 s.

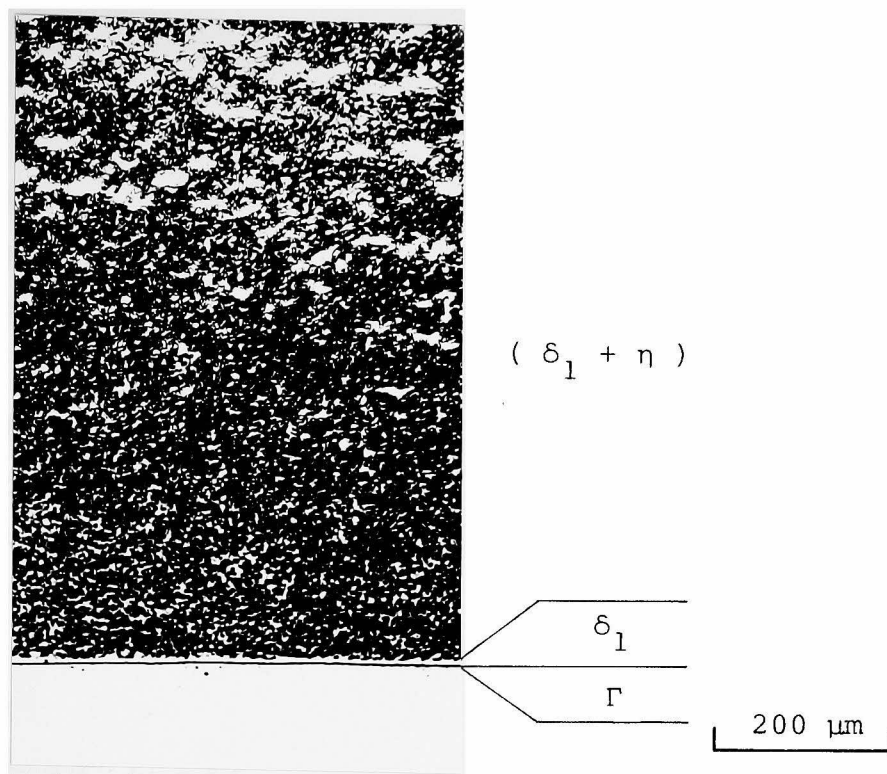


Photo. 5 — 3 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.97 mass % Si immersed into the zinc bath
at 793 K for 600 s.

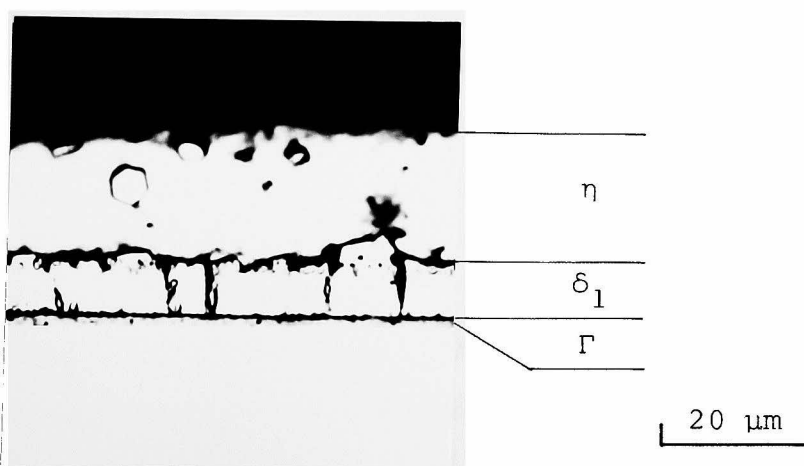


Photo. 5 — 4 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.73 mass % Si immersed into the zinc bath
at 853 K for 600 s.

た ζ 結晶が浮遊した($\delta_1 + \eta$)層が形成され、この上に ζ 層が観察される。領域Ⅲの代表組織として示されたPhoto. 5—3は、Fe-0.97 mass%Si合金の793 K (520℃), 600 s 浸漬で形成された合金層である。この写真によると薄い δ_1 層の上に厚い($\delta_1 + \eta$)層が形成されている。この($\delta_1 + \eta$)層中には白く見える η 相が存在するが、この η は($\delta_1 + \eta$)層の鉄側界面より亜鉛側界面に向うにつれて次第に多くなる。このために($\delta_1 + \eta$)層と η 層との境界は明確でない。領域Ⅳの代表組織として示されたPhoto. 5—4は、Fe-0.73 mass%Si合金の853 K (580℃), 600 s 浸漬で形成された合金層である。この場合には、合金層は Γ 層と δ_1 層だけよりなり、 δ_1 層上には他のFe-Zn化合物層は形成されない。 δ_1 層の亜鉛側界面は角ばっており、 η 中には δ_1 結晶が剥離・浮遊しているのが観察される。以上述べたごとく各領域において形成される合金層の種類と順序はPhotos. 5—1～5—4に示すとおりであるが、例えば領域Ⅰの ζ 層は合金中のSi濃度によりその形成状態が異なるなど合金層の形成状態は同一領域内においても変化が認められる。

3.1.2 合金層厚さ

各Fe-Si合金の全合金層厚さと浸漬温度との関係をFig. 5—2に示す。全合金層厚さは、合金中のSi濃度により大きく変化する。Fe-0.10 mass%Si合金の全合金層厚さは713 K (440℃) から733 K (460℃) で厚くなり最大厚さを示したのち浸漬温度の上昇とともに低下し、753 K (480℃) ～793 K (520℃)の間ではほぼ同じ厚さとなるが、さらに浸漬温度が上昇すると再び低下して10 μ m程度の一定厚さとなる。また、Fe-0.10 mass%Si合金は、713 K (440℃) で他のFe-Si合金より厚い合金層が形成される。Fe-0.25 mass%Si合金の場合、全浸漬温度範囲内で713 K (440℃)において一番厚い合金層が形成され、733 K (460℃)になると全合金層厚さは薄くなり、733 K (460℃) ～793 K (520℃)の温度範囲ではほとんど変化がなく、これよりさらに浸漬温度が上昇すると10 μ m程度に薄くなる。Siを0.73～1.15 mass%含む合金における全合金層厚さは浸漬温度の上昇とともに厚くなり、773 K (500℃) ～793 K (520℃)付近に最大厚さを示す。この773 K (500℃) ～793 K (520℃)付近では合金層が非常に分散しており、合金層と η 層との境界を明確に決定することは困難であるが、Fe-0.97 mass%Si合金およびFe-1.15 mass%Si合金の全合金層厚さは浸漬温度により複雑に変化する。しかし、浸漬温度が793 K (520℃)以上に上昇すると、いずれの合金においても合金層が急激に減少し、10 μ m程度の一定厚さになる。Fe-1.84 mass%Si合金の場合には753 K (480℃)において薄い合金層が形成されるため、その全合金層厚さは0.73～1.15 mass%Si合金の場合とは異なり、733 K (460℃)および793 K (520℃)の2温度に厚さの極大を持つが、833 K (560℃)以上では他の合金と

その変化が同じである。Fe-2.84 mass%Si 合金の全合金層厚さと浸漬温度との関係は 753 K (480℃) ~ 773 K (500℃) 付近になだらかな丘を形成し、高浸漬温度になるにつれてゆるやかに下降し、ほかの合金の場合と同程度の一定値となる。

Fig. 5-1 に示すごとく、形成される合金層は Si 濃度・浸漬温度により異なることから、この全合金層を構成する個々の合金層の厚さは当然浸漬温度により種々に変化する。そこで

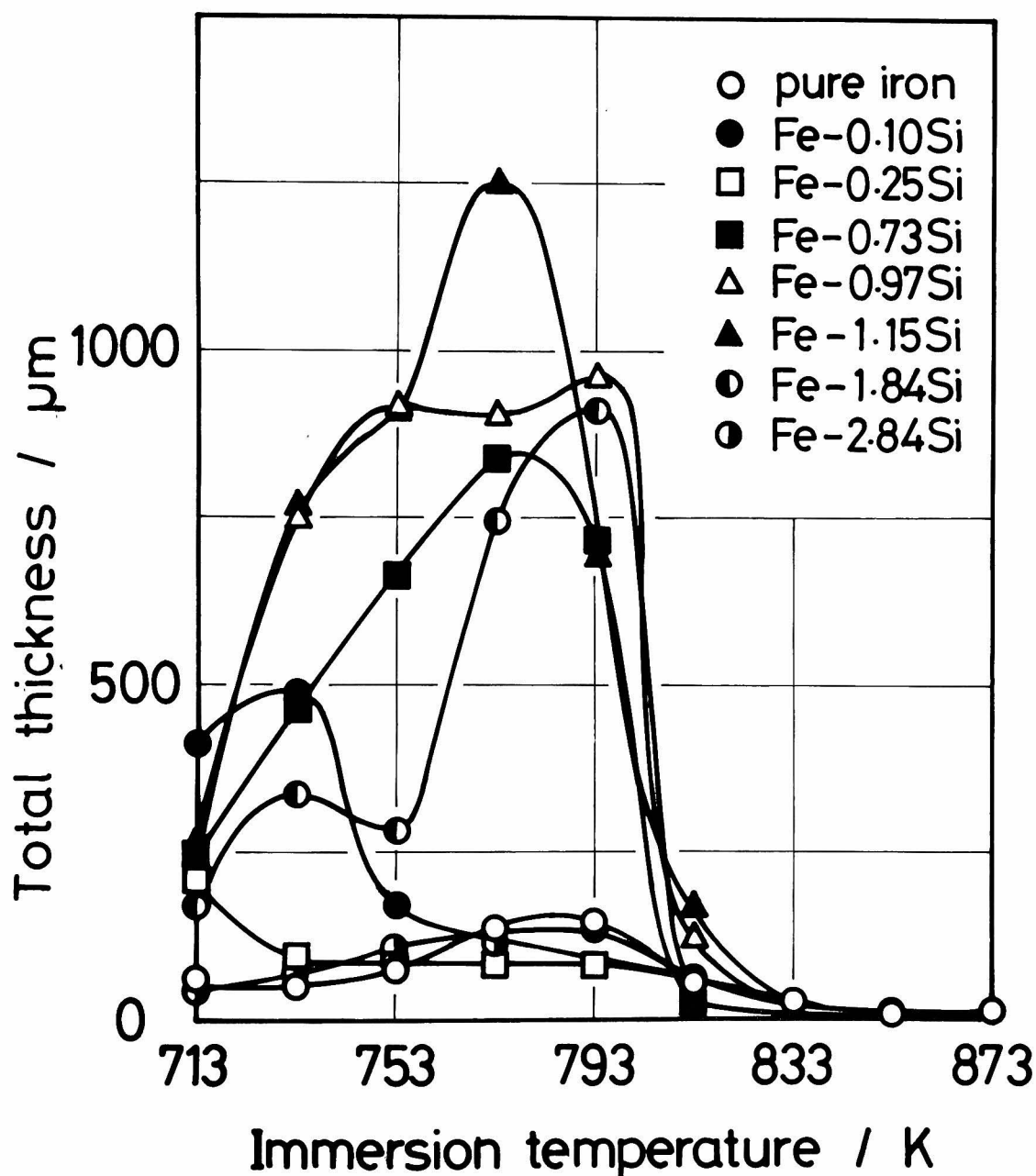


Fig. 5-2 Relation between the total thickness of the alloy layer formed on various Fe-Si alloys immersed into the zinc bath for 600 s (μm) and immersion temperature (K).

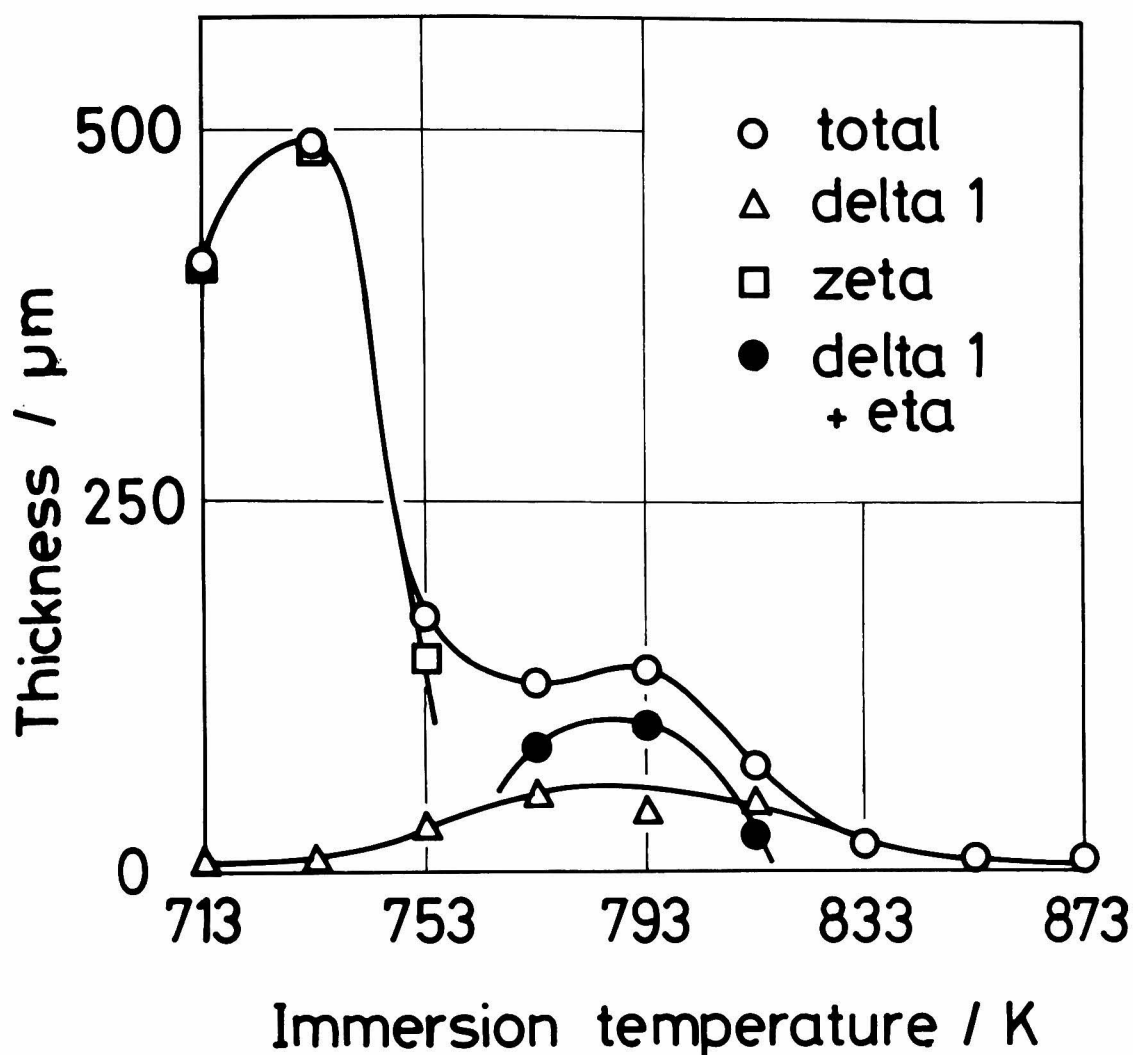


Fig. 5 — 3 Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.10 mass % Si immersed into the zinc bath for 600 s (μm) and immersion temperature (K).

一例としてFe-0.10 mass%Si合金における全合金層厚さおよびこれを構成する各合金層厚さの浸漬温度依存性をFig. 5 — 3 に示す。 Γ 層の厚さは非常に薄く、このためその厚さを測定するのが困難であったのでFig. 5 — 3 には記入されていない。この図によると浸漬温度713 K (440℃) ～753 K (480℃) においては ζ 層が全合金層のほとんどを占め、773 K (500℃) および793 K (520℃) では $(\delta_1 + \eta)$ 層が、833 K (560℃) 以上では δ_1 層が合金層の主体となっている。すなわち、Fe-0.10 mass%Si合金の場合、形成される個々の合金層の全合金層厚さに対する寄与は浸漬温度により異なることが明白である。このことはFe-0.10 mass%Si合金のみならず他のFe-Si合金の場合にも同様である。

3.1.3 反応鉄量

合金層中の鉄量は、全合金層を構成する各合金層中に含まれる鉄量の和、すなわちそれぞれの層の厚さとそれらの層中の平均鉄量との積の和で与えられるので、形成される層の種類・その厚さにより変化する。しかし、Fig. 5—3 に示すごとく全合金層厚さは、浸漬温度により層の種類は異なるが主になる合金層の厚さに依存する。したがって、合金層中の鉄量は、Fig. 5—2 に示した全合金層厚さと同じ浸漬温度依存性を示す。

溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の浸漬温度依存性を Fig. 5—4 に示す。溶融亜鉛中へ溶出した

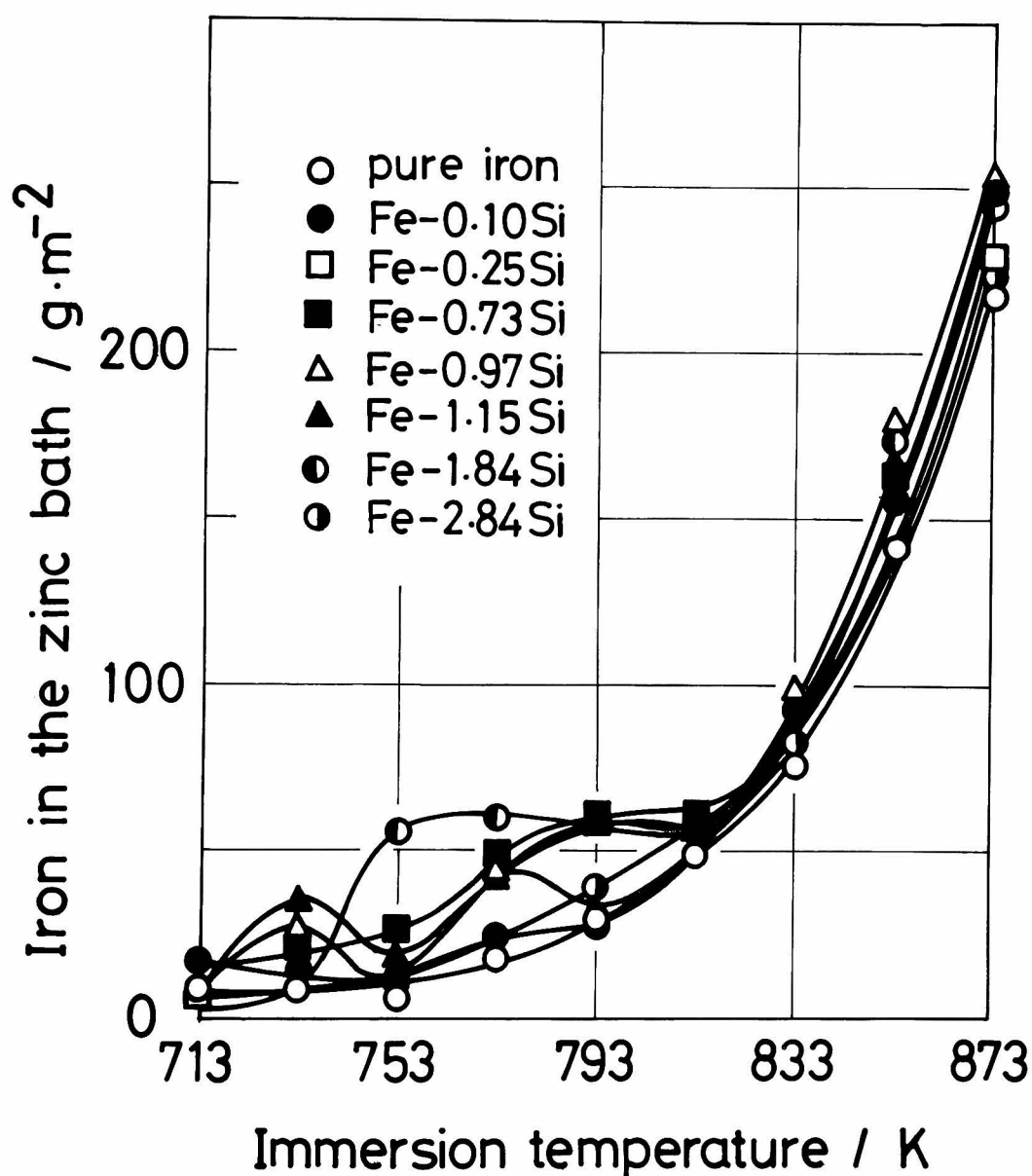


Fig. 5—4 Relation between the quantity of iron dissolved into the zinc bath ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K).

鉄量は、浸漬温度が793 K (520℃) まではFe-Si合金中のSi濃度の変化によりその浸漬温度依存性が異なるが、813 K (540℃) 以上ではいずれの合金においても浸漬温度の上昇とともに増加する。また、813 K (540℃) 以上の温度域における熔融亜鉛中へ溶出した鉄量はすべてほぼ同じ値となり、Si濃度依存性は顕著でない。

全反応鉄量は、Fig. 5-5に示すごとく浸漬温度793 K (520℃) 付近まではFe-Si合金中のSi濃度により種々の浸漬温度依存性を示すが、813 K (540℃) ~ 833 K

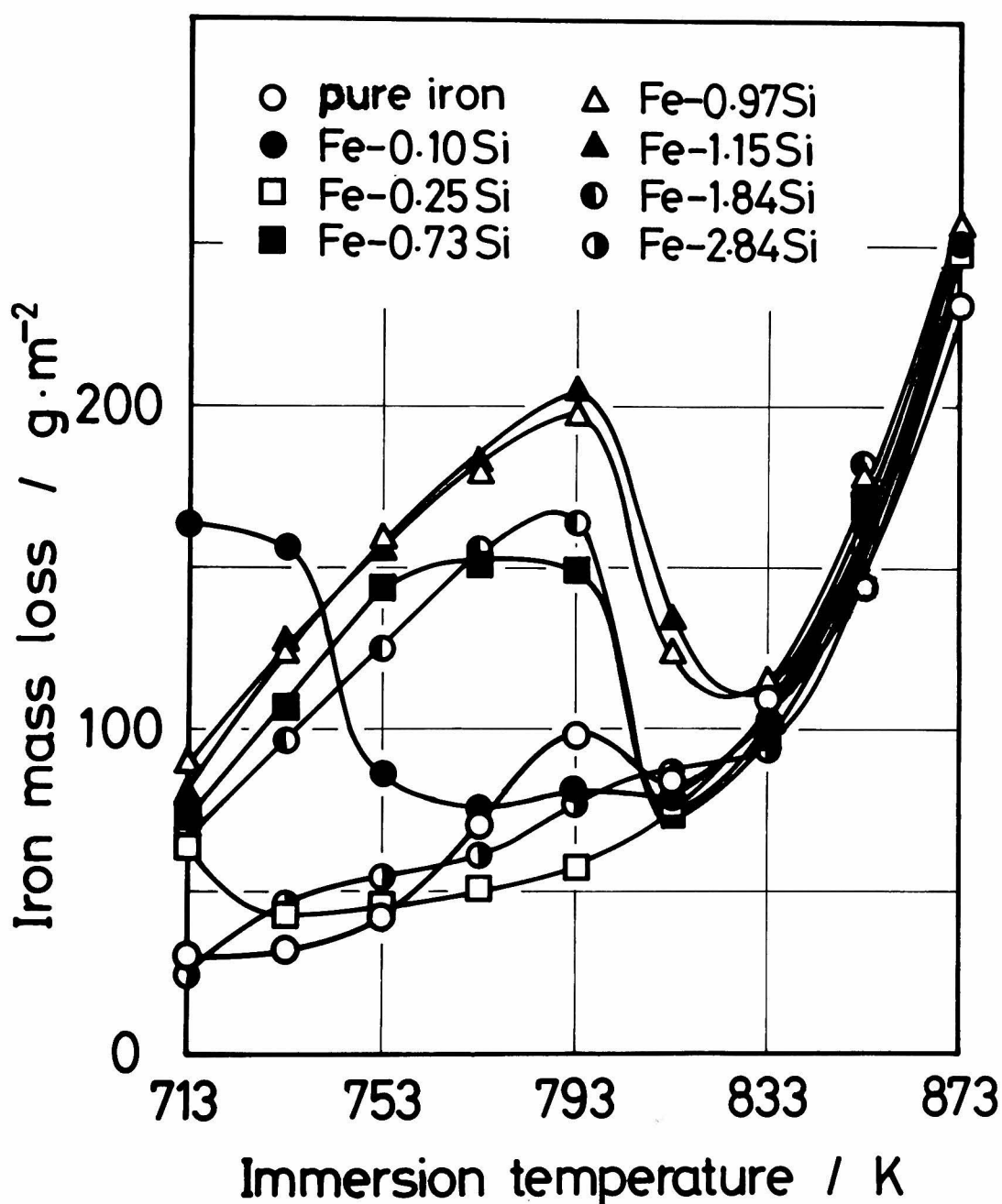


Fig. 5-5 Relation between iron mass loss (g·m⁻²) and immersion temperature (K).

(560℃)以上の温度域ではいずれの合金においてもほぼ同じである。この全反応鉄量の浸漬温度依存性は、浸漬温度793 K (520℃)付近まではFig. 5-2に示した全合金層厚さ——すなわち合金層中の鉄量——と同じ依存性を示すが、813 K (540℃)～833 K (560℃)以上においてはFig. 5-4に示した熔融亜鉛中へ溶出した鉄量と同じ浸漬温度依存性を示す。

最後に、Fig. 5-2およびFig. 5-5に示した全合金層厚さおよび全反応鉄量を合金中のSi濃度—浸漬温度を両軸とした等値線図としてFig. 5-6およびFig. 5-7に示す。Fig. 5

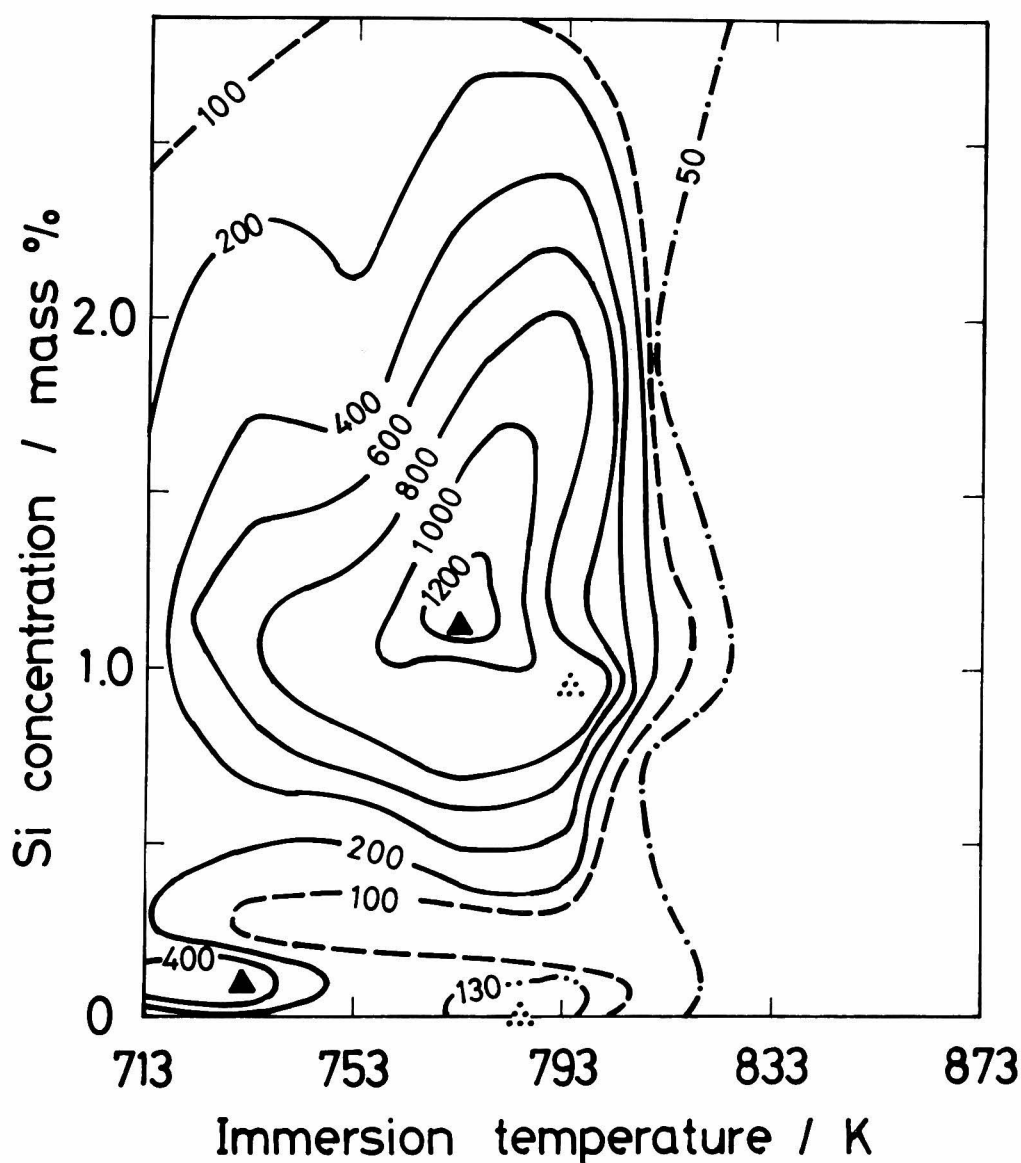


Fig. 5-6 Isopleth map of the total thickness of the alloy layer (μm) depending on Si concentration (mass %) and immersion temperature (K) for a 600 s immersion.

—6は200 μm 間隔の等合金層厚さ線と130 μm , 100 μm , 50 μm 等合金層厚さ線を補助として示す。▲印は極大厚さの位置を示し、△は丘陵を示す。Si濃度が0.2~0.3 mass%で、浸漬温度733 K (460°C) ~ 793 K (520°C) には谷が存在する。Fig. 5—7は20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 間隔の等全反応鉄量線を示す。▲印は山を、△は丘陵を示す。また、Si濃度が0.2~0.3 mass%, 浸漬温度713 K (440°C) ~ 793 K (520°C), および浸漬温度813 K (540°C) 付近に谷が存在する。

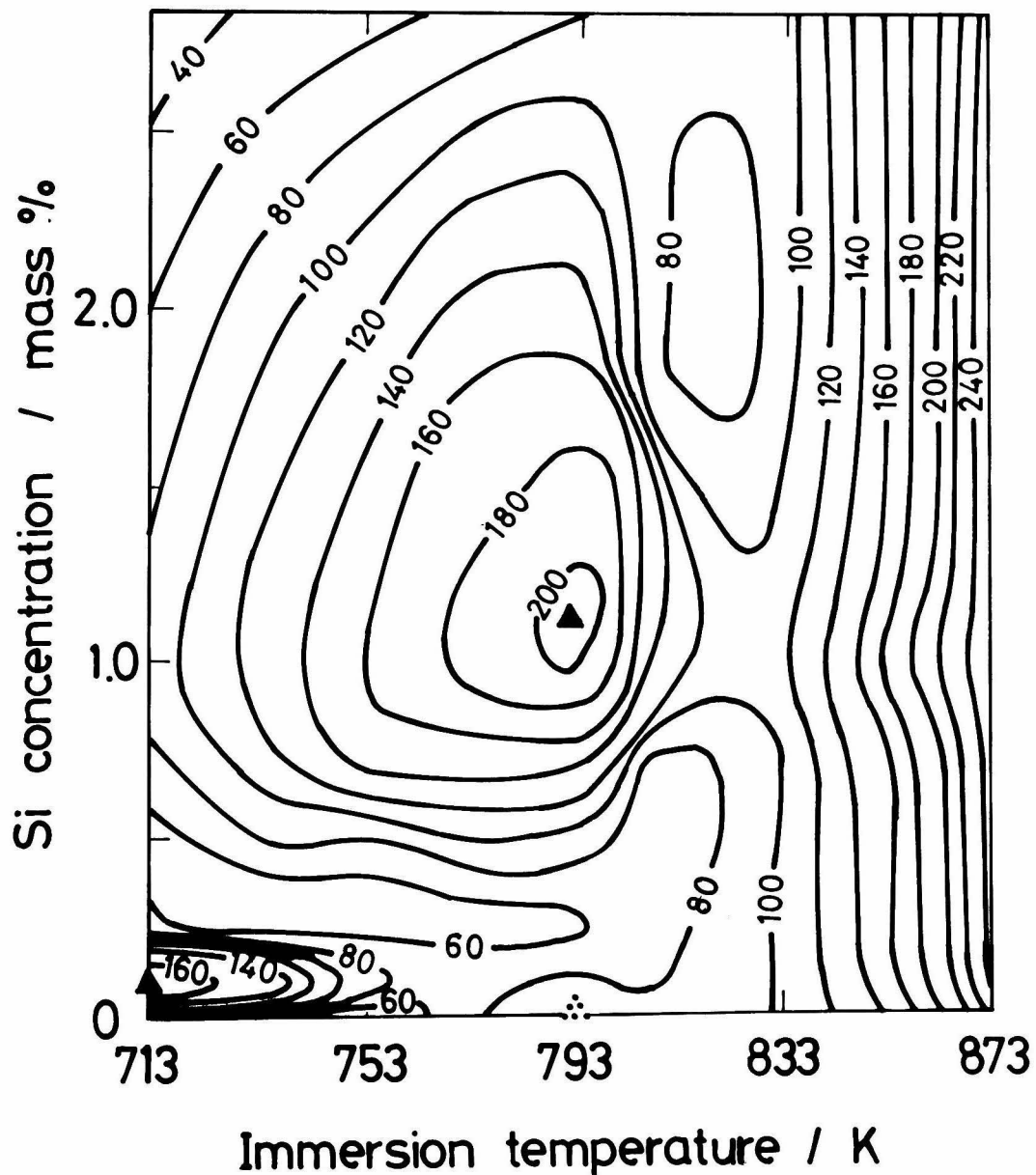


Fig. 5—7 Isopleth map of iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) depending on Si concentration (mass %) and immersion temperature (K) for a 600 s immersion.

3.2 Si含有量の影響

3.2.1 合金層組織

浸漬温度 733 K (460°C) において形成される合金層の代表例として Photo. 5-5 (a), (b), および(c)にそれぞれ純鉄, Fe-0.10 mass%Si合金, およびFe-1.15 mass%Si合金において形成された合金層を示す。鉄中に合金元素としてSiを含む場合に形成される合金層は一般に Photo. 5-5(c)に示すごとく鉄側から順に Γ 層, δ_1 層, $(\delta_1 + \eta)$ 層および ζ 層よりなり, Siを1.0 mass%程度含む場合には $(\delta_1 + \eta)$ 層中に ζ 結晶の浮遊物が認められる。しかし, 純鉄およびFe-0.10 mass%Si合金の場合にはPhoto. 5-5(a)および(c)に示すごとく $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成されない。

ζ 層は純鉄の場合には合金層/鉄素地界面に平行な方向に結晶が連なった組織であるが, Fe-0.10 mass%Si合金の場合にはPhoto. 5-6に示すごとく微細な結晶よりなり, 非常に厚い。また, 合金中のSi濃度が0.25 mass%以上に増加すると, ζ 結晶間に隙間が生じ, ζ 結晶の形状は柱状から錐状へと変化する。

浸漬温度 773 K (500°C) において形成される合金層は, Photo. 5-7に一例として Fe-0.10 mass%Si合金およびFe-0.97 mass%Si合金において形成された合金層を示すごとく, 鉄側より Γ 層, δ_1 層, $(\delta_1 + \eta)$ 層よりなるが, Fe-0.97 mass%Si合金およびFe-1.15 mass%Si合金においては $(\delta_1 + \eta)$ 層が厚く成長し, η 層との境界は明確でない。

浸漬温度 873 K (600°C) において形成される合金層は, Photo. 5-8にFe-0.10 mass%Si合金において形成された合金層を示すごとく, 合金中のSi濃度に関係なく, 鉄側から Γ 層と薄い δ_1 層の2相のみからなり, η 層と合金層との界面には角ばった結晶が見られ, η 層中に δ_1 結晶の小片が認められる。

3.2.2 合金層厚さ

浸漬温度 733 K (460°C), 773 K (500°C) および873 K (600°C) において形成された各合金層の厚さとFe-Si合金中のSi濃度との関係をFig. 5-8~Fig. 5-10に示す。各浸漬温度において Γ 層は非常に薄く, その厚さの測定が困難であった。

Fig. 5-8から, 次のことが明らかである。 δ_1 層厚さは純鉄の場合には21.6 μm と厚いが, 合金中に0.10 mass%以上Siが含まれる場合にはSi濃度が増加しても約10 μm の厚さであり, δ_1 層厚さへのSiの影響は認められない。 ζ 層はFe-0.10 mass%Si合金で500 μm と非常に厚い。他のSi濃度の合金においても純鉄に比して厚い ζ 層が形成されるが, Fe-0.10 mass%Si合金ほど顕著な影響は見られない。 $(\delta_1 + \eta)$ 混合層はSiを0.25 mass%以上含む合金で形成され, 1.0~1.15 mass%Siに最大厚さを示す。これら各層の和は

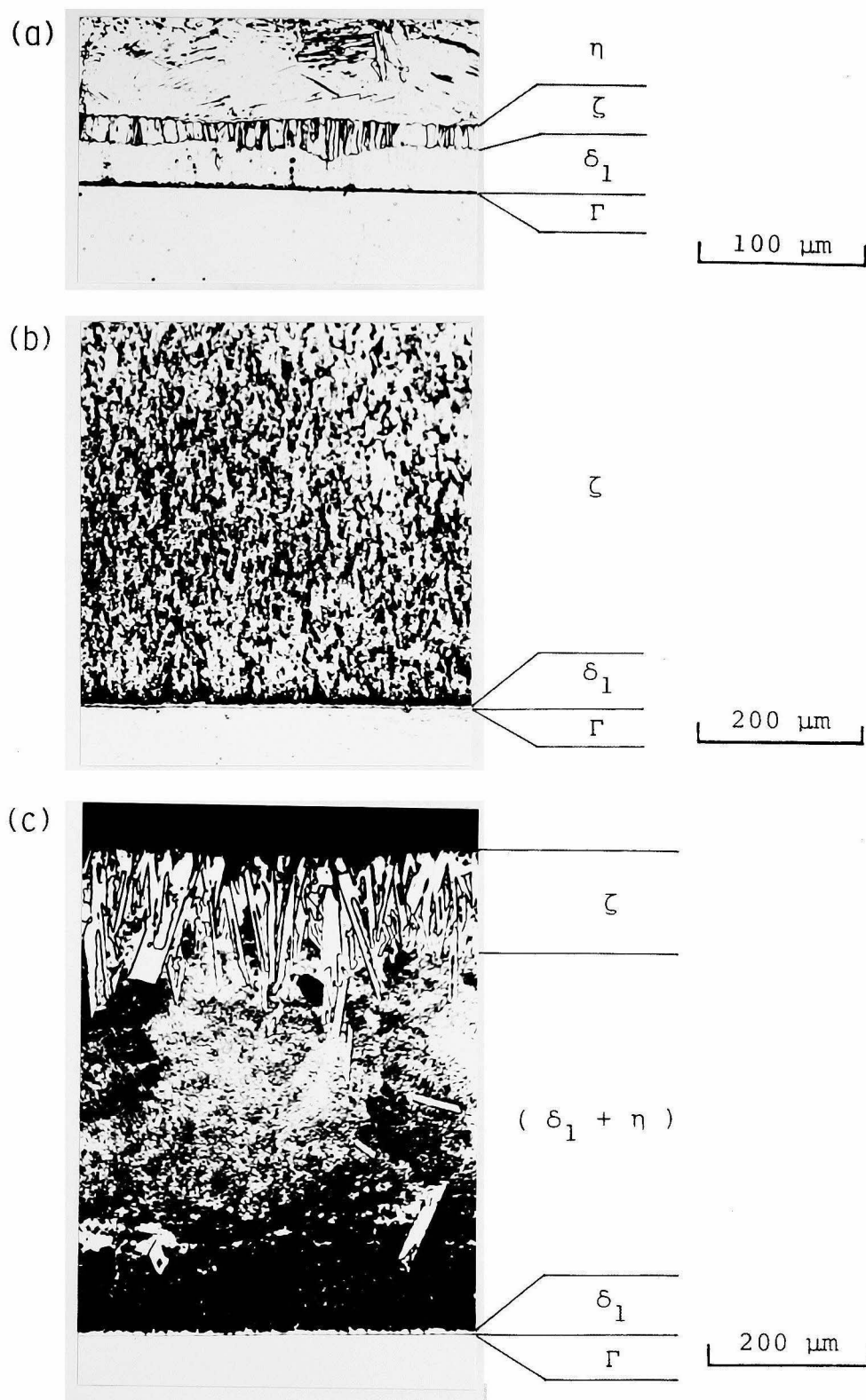


Photo. 5 — 5 Structures of the alloy layer formed on (a) pure iron, (b) Fe-0.10 mass % Si, and (c) Fe-1.15 mass % Si, immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

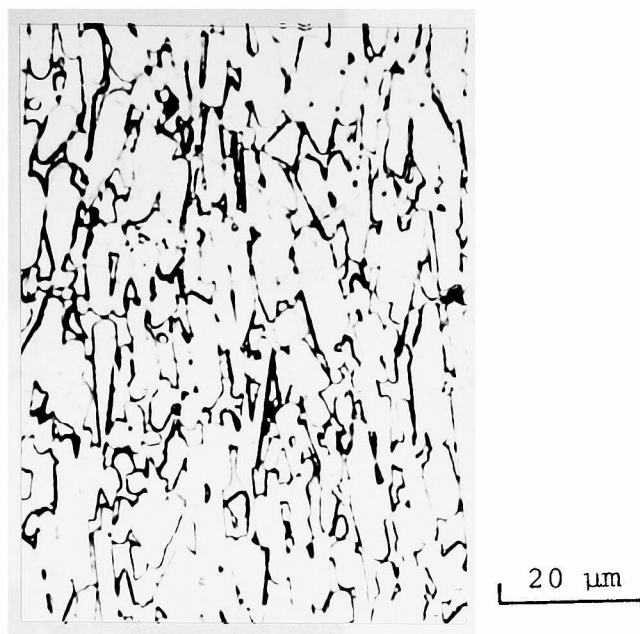


Photo. 5 — 6 Structure of the zeta layer formed on Fe-0.10
mass % Si immersed into the zinc bath at 733
K for 600 s.

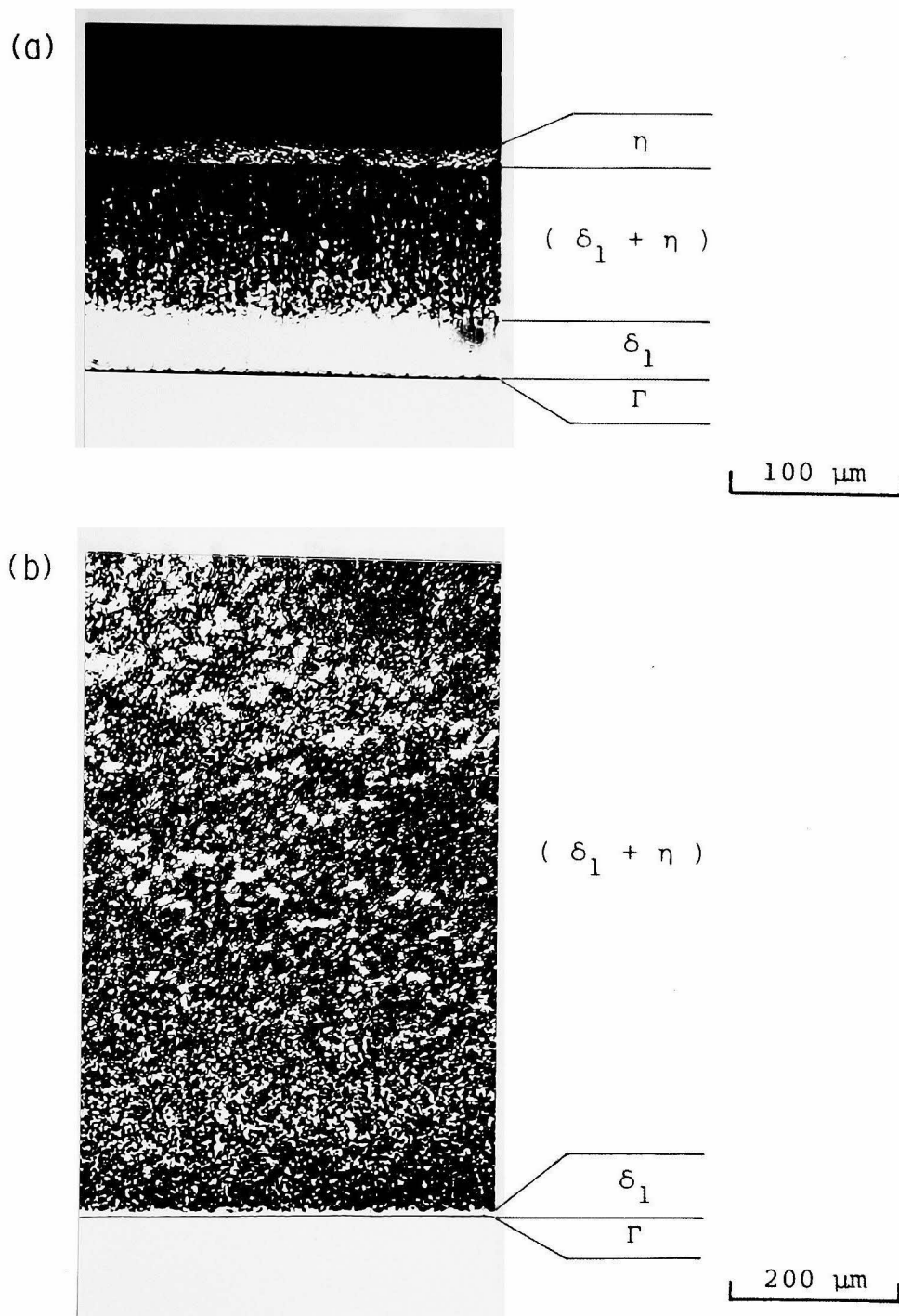


Photo. 5 — 7 Structures of the alloy layer formed on (a) Fe-0.10 mass % Si and (b) Fe-0.97 mass % Si immersed into the zinc bath at 773 K for 600 s.

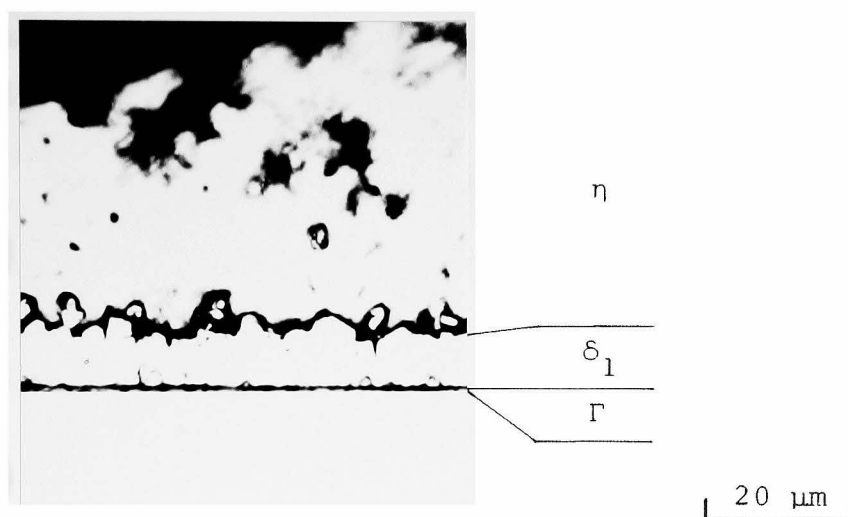


Photo. 5 — 8 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.10 mass % Si immersed into the zinc bath
at 873 K for 600 s.

全合金層厚さを表わすが, Fe-0.10 mass%Si合金およびFe-0.97 mass%Si合金・Fe-1.15 mass%Si合金における全合金層厚さのピークはそれぞれ ζ 層および($\delta_1 + \eta$)層の増大に起因することが明らかである。

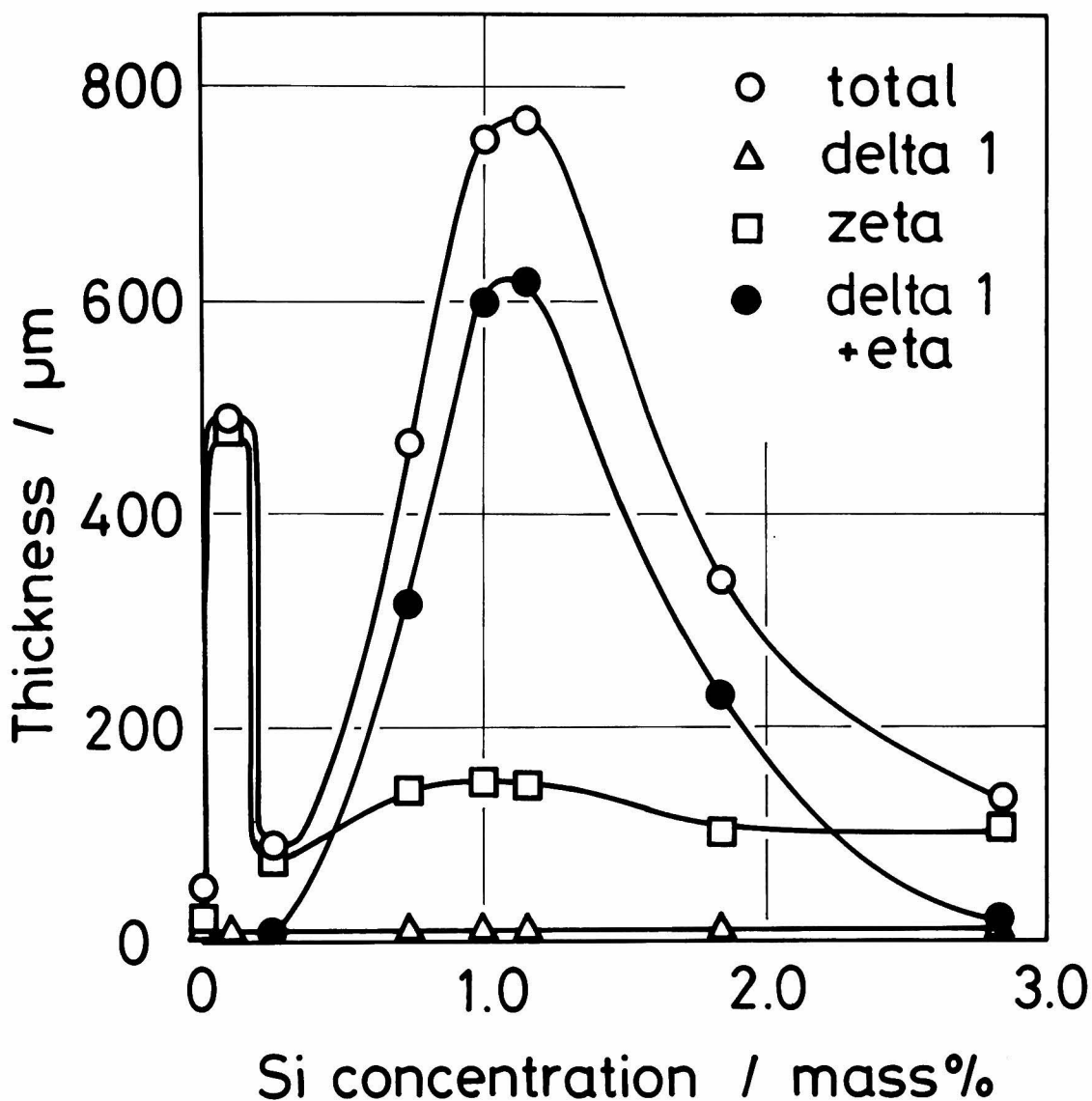


Fig. 5-8 Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and Si concentration of Fe-Si alloy (mass %) at 733 K, 600 s.

Fig. 5-9 から, 浸漬温度 773 K (500°C) について次の結果が得られた。 δ_1 層厚さは純鉄の 24.4 μm から Fe-0.10 mass%Si 合金で 47.3 μm と厚くなるが, Fe-0.25 mass%Si 合金では 19 μm に下がり, さらに合金中の Si 濃度が増加すると 733 K (460°C) の場合と同じように Si 濃度依存性を示さない。 ζ 層は形成されず, このため Fe-0.10

mass%Si合金における733 K (460℃) のピークが認められない。 $(\delta_1 + \eta)$ 層はすべての合金で形成され、733 K (460℃) と同様に1.0～1.15 mass%Siにおいて最大厚さを示し、全合金層厚さも $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さと同じSi濃度依存性を示し、1.0～1.15 mass%Siにおいてピークを示す。

Fig. 5-10から、浸漬温度873 K (600℃) においては合金層は10 μ m前後と非常に薄く、Si濃度依存性を示さない。

3.2.3 反応鉄量

全反応鉄量および合金層中の鉄量と合金中のSi濃度との関係を浸漬温度733 K (460℃) , 773 K (500℃) および873 K (600℃) についてそれぞれFig. 5-11,

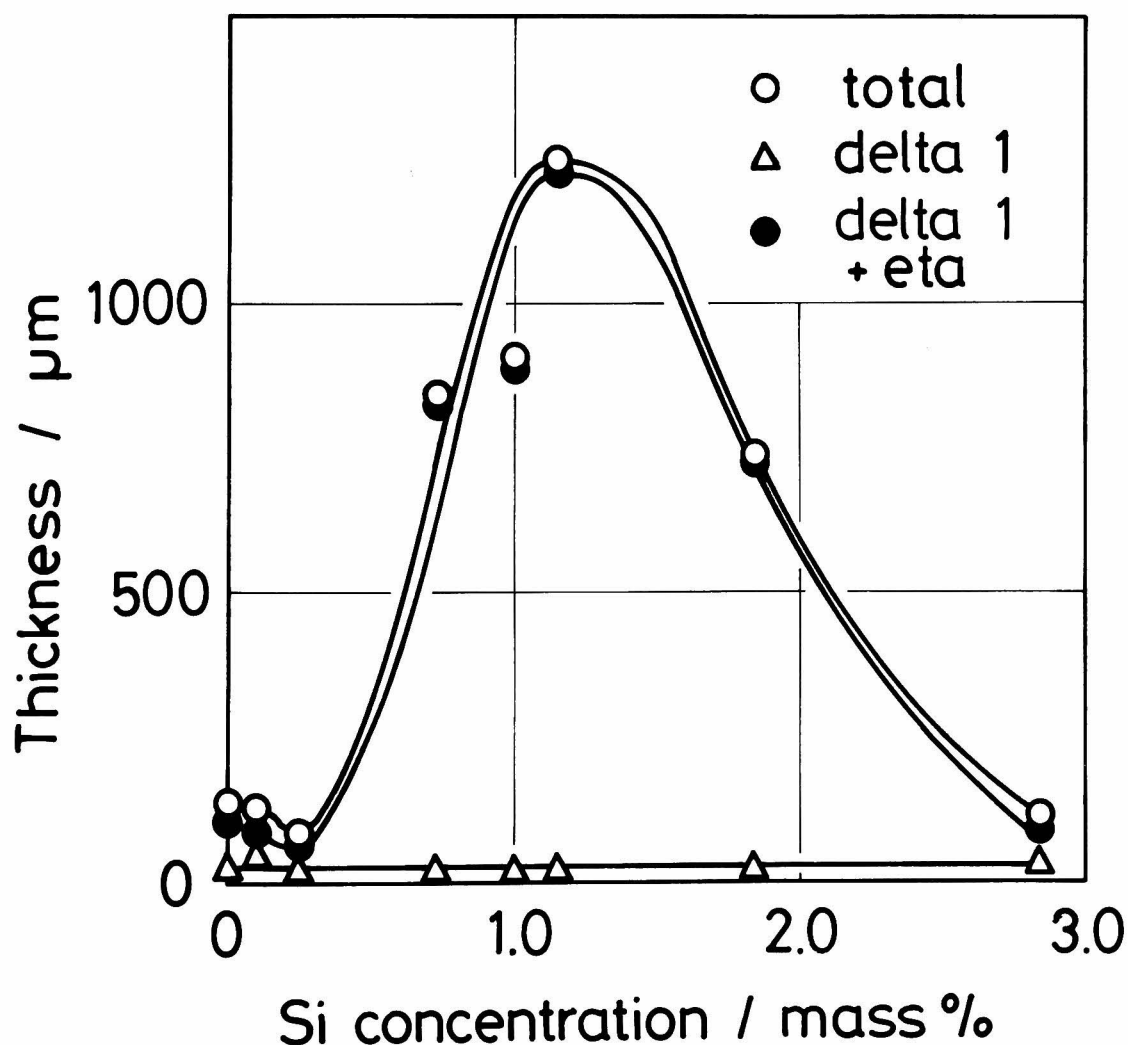


Fig. 5-9 Relation between the thickness of the alloy layer (μ m) and Si concentration of Fe-Si alloy (mass %) at 773 K, 600 s.

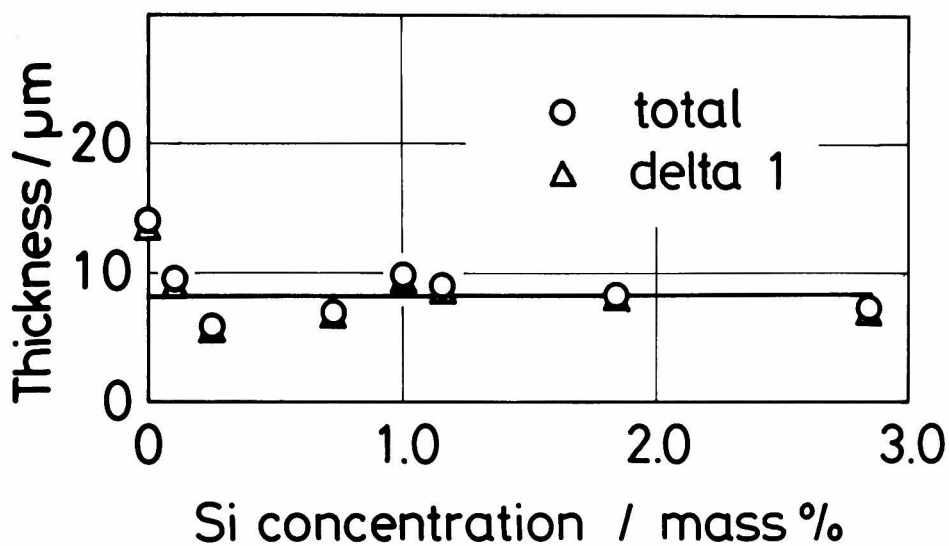


Fig. 5 —10 Relation between the thickness of the alloy layer (μm) and Si concentration of Fe-Si alloy (mass %) at 873 K, 600 s.

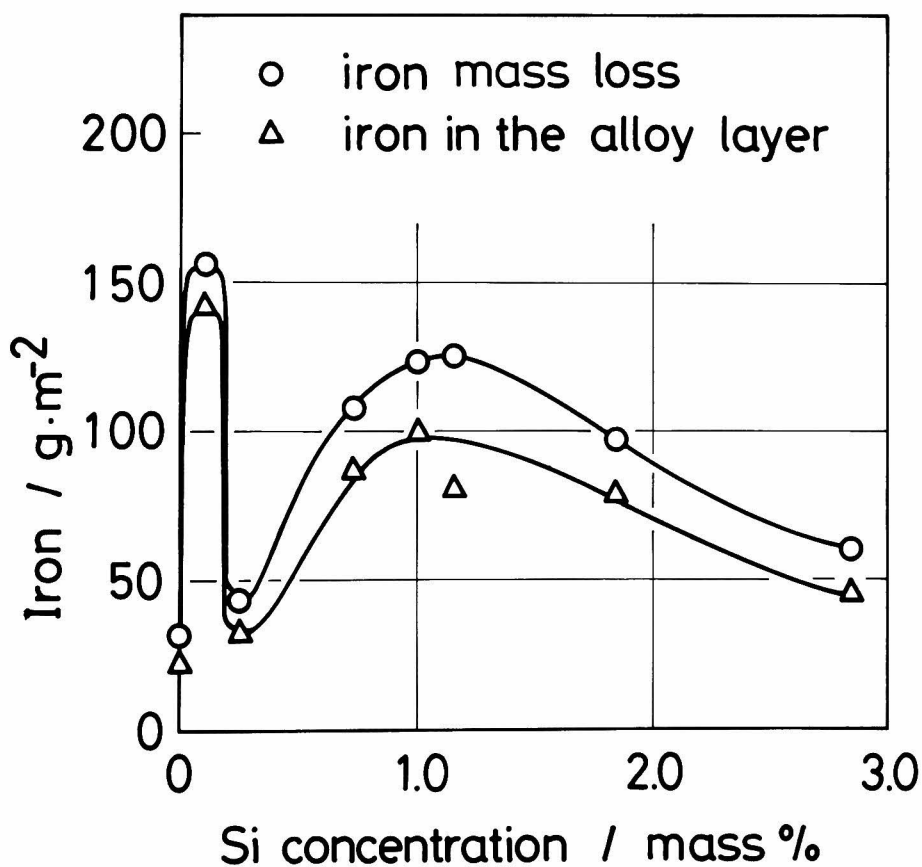


Fig. 5 —11 Relation between the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and Si concentration of Fe-Si alloy (mass %) at 733 K, 600 s.

Fig. 5—12およびFig. 5—13に示す。合金層中の鉄量はFig. 5—8～Fig. 5—10に示した全合金層厚さと同様なSi濃度依存性があり，733 K（460℃）において0.10 mass% Siおよび1.0～1.15 mass% Siに，773 K（500℃）においては1.0～1.15 mass% Siにピークを示し，873 K（600℃）においてはSi濃度依存性を示さない。

全反応鉄量は，873 K（600℃）の場合においてはFig. 5—13に示すごとく浸漬温度733 K（460℃）および773 K（500℃）より合金層中の鉄量との差が大きいが，すべての実験温度において合金層中の鉄量と同じSi濃度依存性を示す。これに比して溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は，Fe—Si合金中のSi濃度により多少の変化が認められるものの一般にSi濃度依存性はほとんど示さない。

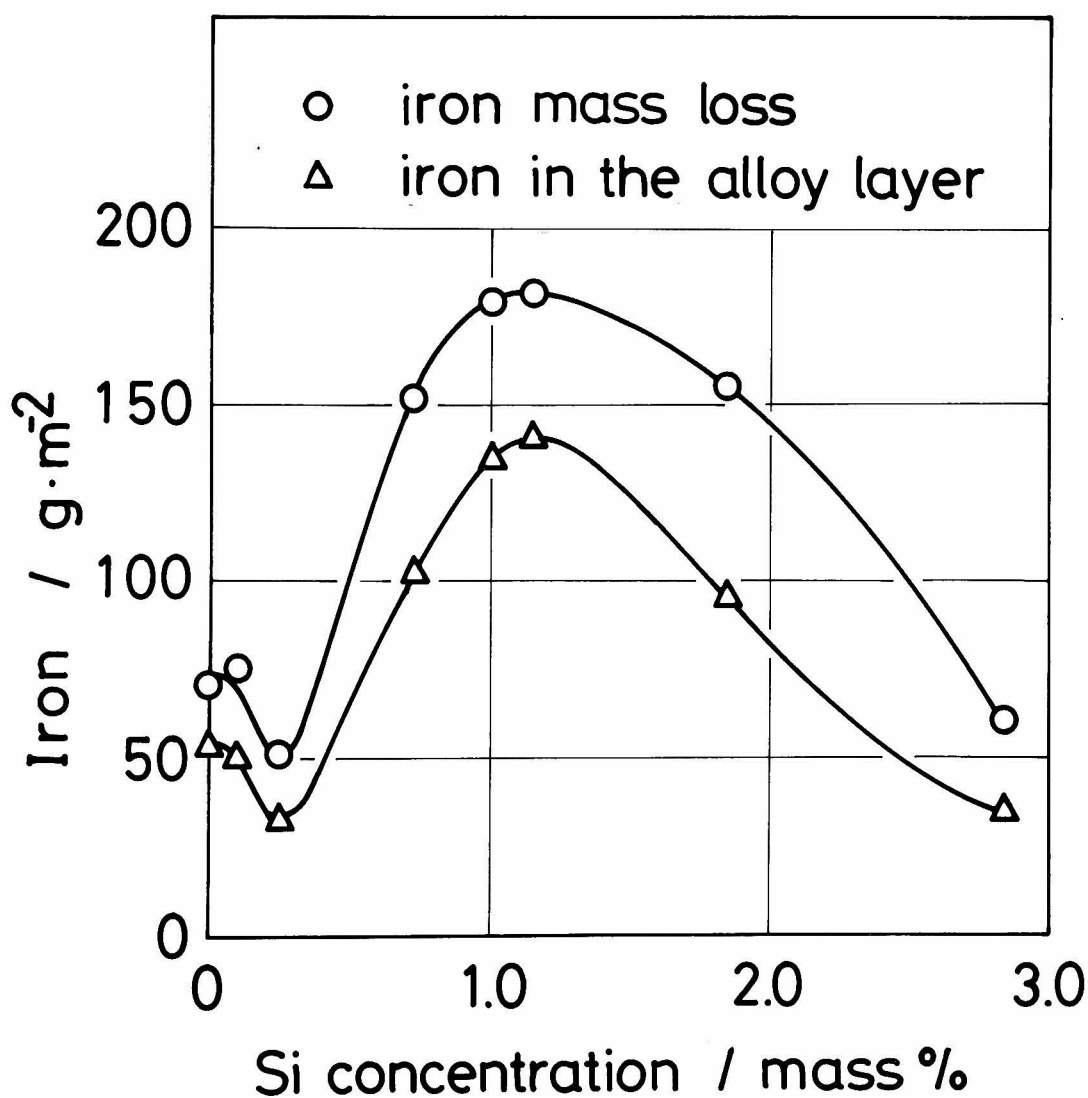


Fig. 5—12 Relation between the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and Si concentration of Fe—Si alloy (mass %) at 773 K, 600 s.

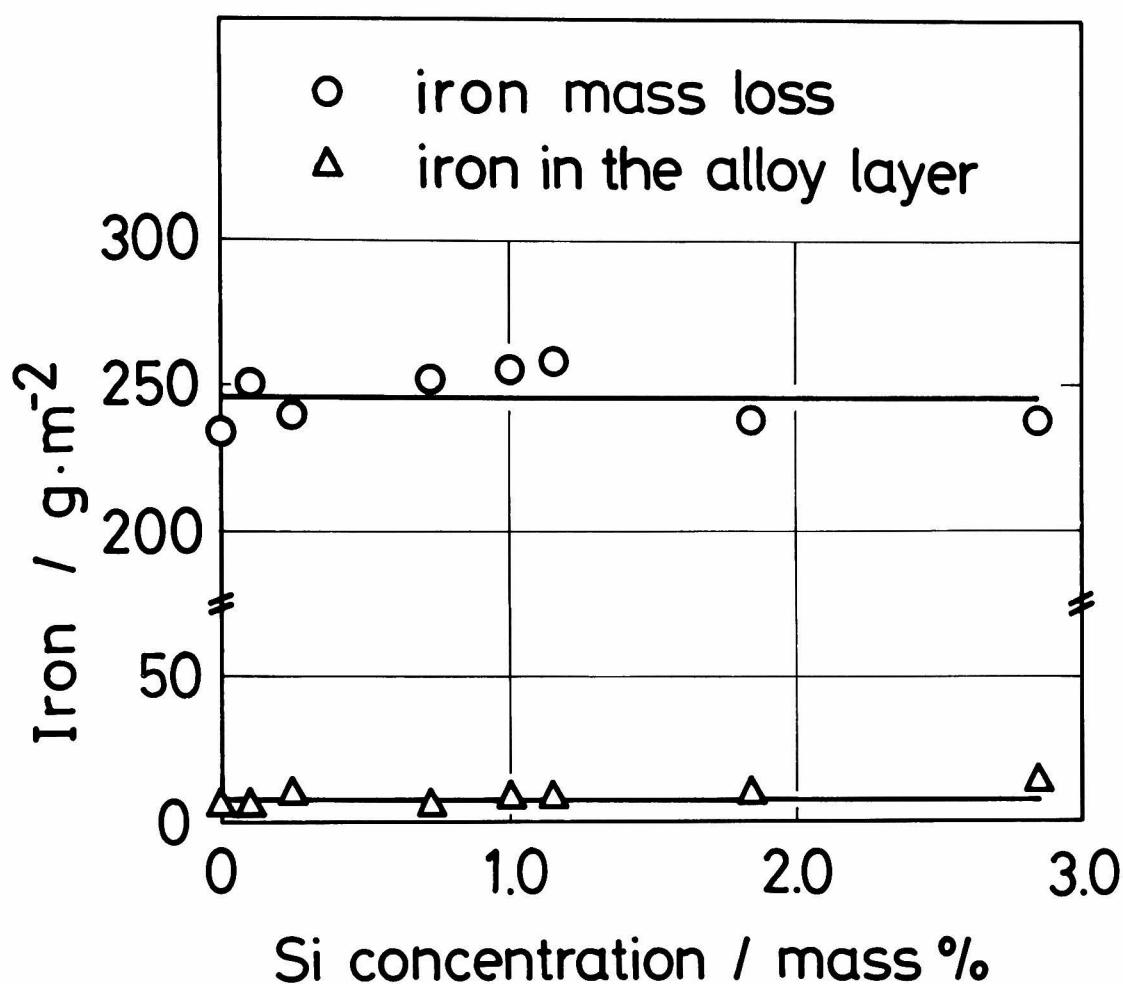


Fig. 5-13 Relation between the quantity of iron reacted with zinc ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and Si concentration of Fe-Si alloy (mass %) at 873 K, 600 s.

3.3 Fe-0.10mass%Si 合金と熔融亜鉛との反応

3.3.1 合金層組織

浸漬温度 713 K (440°C) および 733 K (460°C) において形成される合金層は、Photo. 5-9 に示すごとく鋼素地側から Γ 層、 δ_1 層、および ζ 層であり、 ζ 層は微細な結晶よりなり、その結晶粒の大きさは合金層/鋼素地界面と合金層表面とでほとんど差がない。浸漬温度 753 K (480°C) においては Photo. 5-10 に 1200 s 浸漬によって形成された合金層に示すごとく、 $(\delta_1 + \eta)$ が形成され、 ζ 層は細長い柱状晶よりなる。 $(\delta_1 + \eta)$ は浸漬時間が 300 s までは δ_1 層上に層として形成され、さらに ζ 結晶間の隙間にも形成されるが、浸漬時間が長くなるにつれて Photo. 5-10 のように ζ 結晶間にのみ形成され、層を形成しない。浸漬温度 773 K (500°C) の全浸漬および浸漬温度 793 K (520°C)、813 K (540°C) の 3000 s 浸漬までにおいては、本章 3.2 項の Photo. 5-7(a) に示

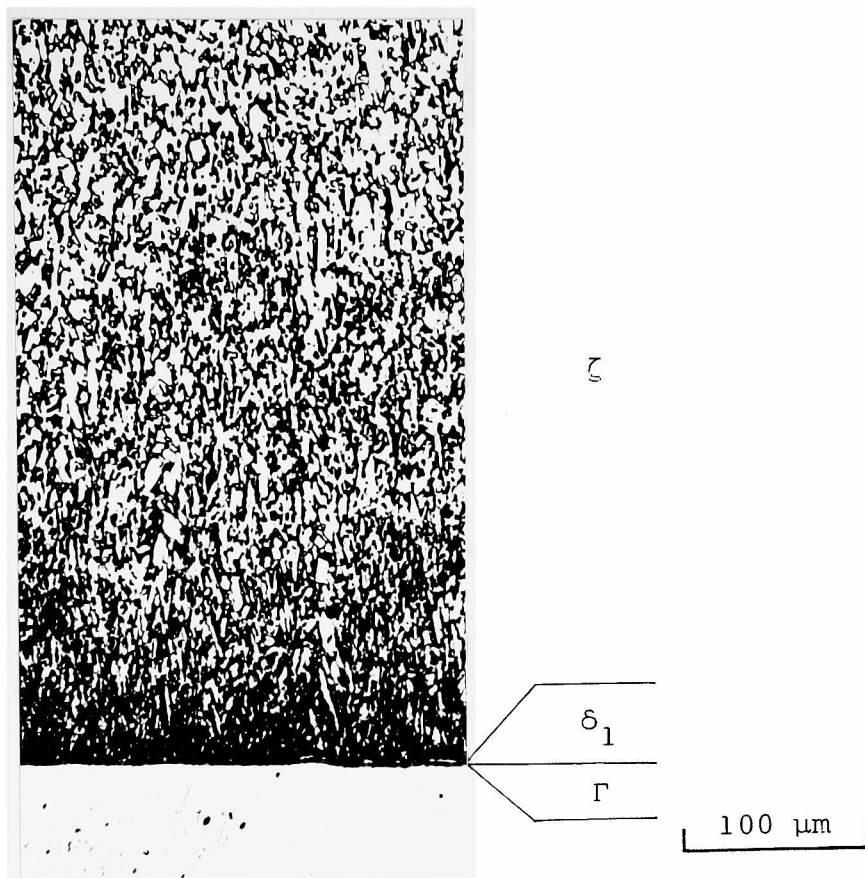


Photo. 5 — 9 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.10 mass % Si immersed into the zinc bath
at 733 K for 6000 s.

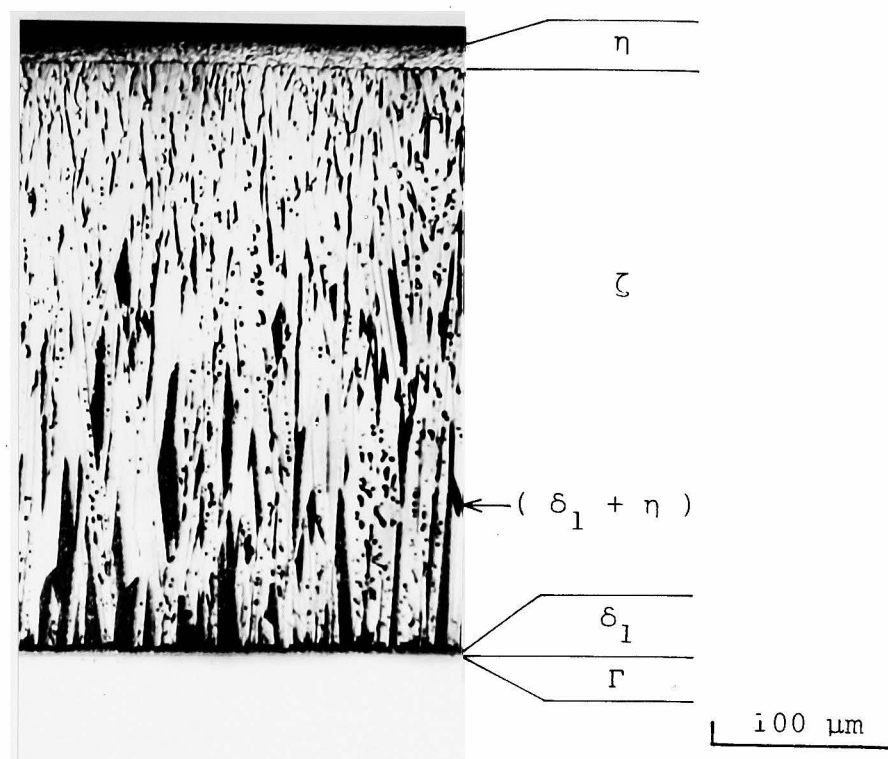


Photo. 5 —10 Structure of the alloy layer formed on Fe—
0.10 mass % Si immersed into the zinc bath
at 753 K for 1200 s.

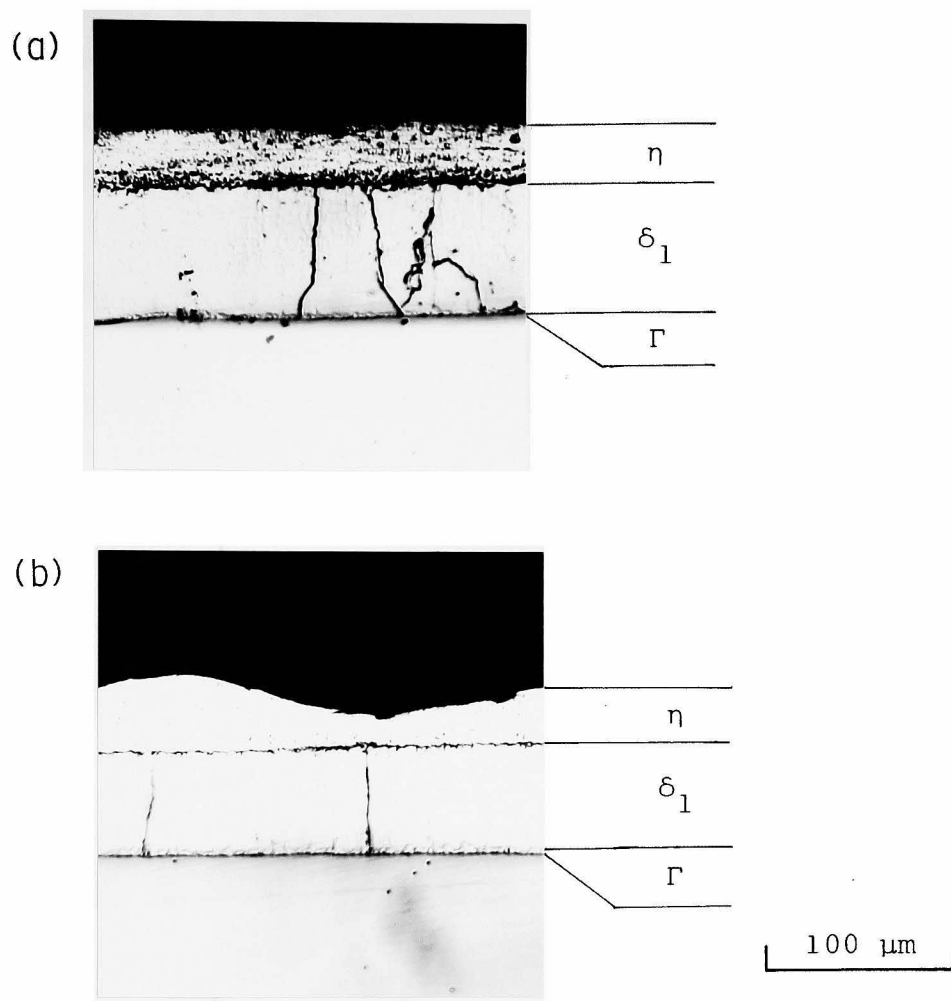


Photo. 5 —11 Structures of the alloy layer formed on Fe—0.10 mass % Si immersed into the zinc bath at (a) 793 K, and (b) 813 K, for 6000 s.

すごとく鋼素地側より Γ 層， δ_1 層および $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成されるが，浸漬温度793 K (520℃)，813 K (540℃)の6000 s浸漬においてはPhoto. 5—11に示すごとく $(\delta_1 + \eta)$ 層が消滅する。833 K (560℃)以上の浸漬温度においては本章3.2項のPhoto. 5—8に示すごとく鋼素地上に薄い Γ と薄い δ_1 の2層のみが形成され， η 中に δ_1 結晶の小片が観察される。

3.3.2 合金層厚さ

Fig. 5—14に各浸漬時間における全合金層厚さと浸漬温度との関係を示す。全合金層厚さは，713 K (440℃)から浸漬温度の上昇とともに増加し，733 K (460℃)に極

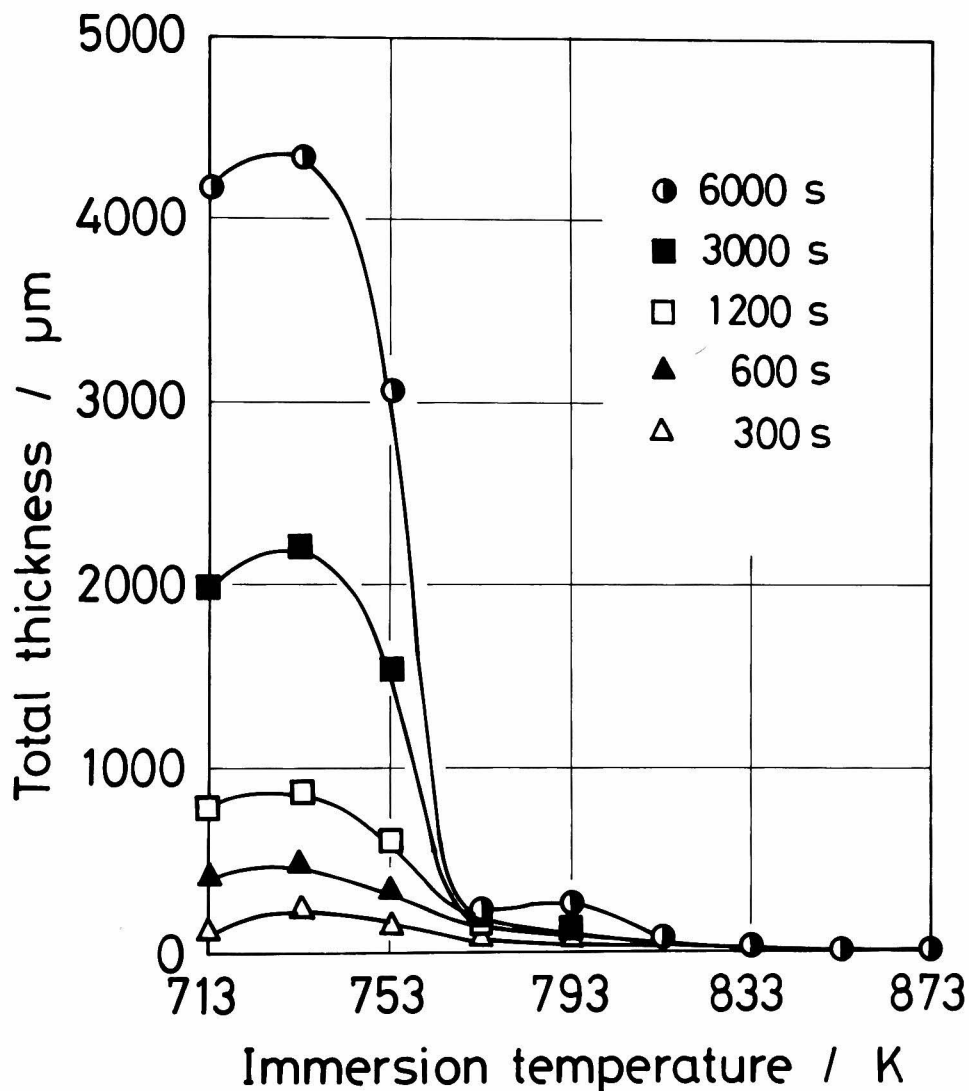


Fig. 5—14 Relation between the total thickness of the alloy layer formed on Fe—0.10 mass % Si (μm) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

大を示したのち急に低下し、773 K (500°C) ~ 793 K (520°C) 付近で減少がゆるやかになったのち次第に低下して833 K (560°C) 以上の浸漬温度ではほとんど一定厚さとなる。組織観察で示したとおり、形成される合金層は浸漬温度により変化する。そこで、各合金層厚さと全合金層厚さとの関係を1200 s 浸漬についてFig. 5—15に示す。 Γ 層は非常に薄く、全合金層厚さへの寄与はほとんどないので省略した。浸漬温度713 K (440°C) から753 K (480°C) においては ζ 層が全合金層厚さを支配する。浸漬温度773 K (500°C) ~ 813 K (540°C) においては1200 s 浸漬では δ_1 層が厚い

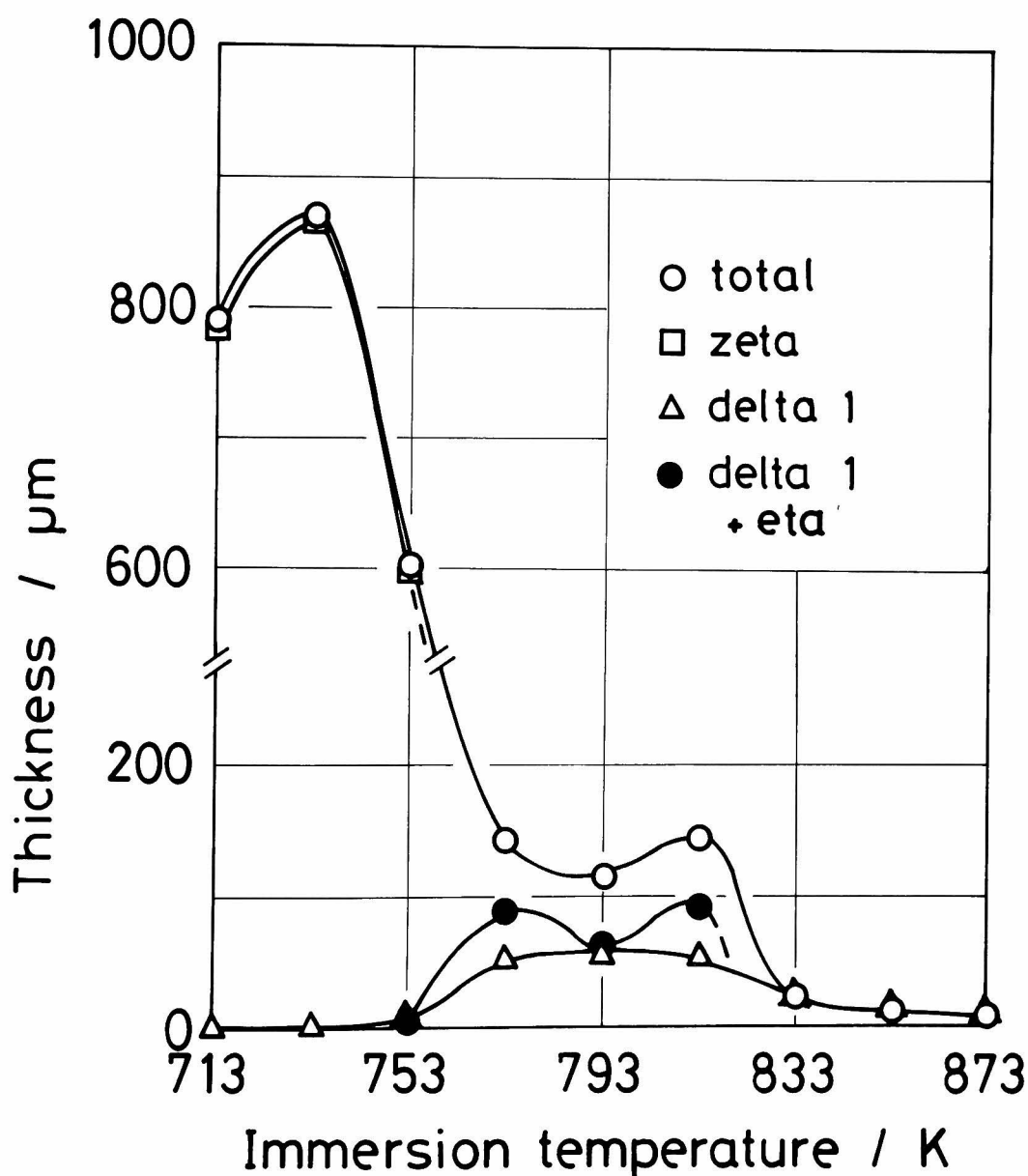


Fig. 5—15

Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.10 mass % Si (μm) and immersion temperature (K) for a 1200 s immersion.

ものの主として ($\delta_1 + \eta$) 層が全合金層厚さを支配するが, 6000 s 浸漬では 793 K (520°C) および 813 K (540°C) において ($\delta_1 + \eta$) 層が形成されないために δ_1 層厚さが全合金層厚さを支配する。833 K (560°C) 以上の浸漬温度においては δ_1 層が全合金層厚さを支配する。

各合金層厚さと浸漬時間とを両軸対数グラフに描くと, ある浸漬時間範囲内においては直線関係が得られた。そこで, これらの関係を整理して Table 5-2 に示す。713 K (440°C) ~ 753 K (480°C) において形成される全合金層および ζ 層の厚さの時間指数は約 1.0 であり, 全合金層および ζ 層は浸漬時間に比例して成長するのに対して, δ_1 層厚さの時間指数は小さく, δ_1 層はほとんど成長しない。浸漬温度が高くなると全合金層厚さの時間指数は 773 K (500°C) ~ 813 K (540°C) では 0.6 ~ 0.7 と小さくなり, 833 K (560°C) 以上ではさらに小さく約 0.2 となり, 全合金層厚さはあまり成長しなくなる。

Table 5-2 Experimental form of the expression for the variation of the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.10 mass % Si (μm) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temp.(K)	Total	Zeta	Delta 1	Mixture
713	$0.369 t^{1.07}$	$0.348 t^{1.07}$	$1.249 t^{0.01}$	***
733	$0.466 t^{1.06}$	$0.441 t^{1.07}$	$0.867 t^{0.15}$	***
753	$0.649 t^{0.97}$	$0.567 t^{0.98}$	$2.046 t^{0.09}$	—
773	$1.630 t^{0.67*}$	***	$0.428 t^{0.73*}$	$1.231 t^{0.64*}$
793	$1.421 t^{0.71*}$	***	$0.657 t^{0.63*}$	$0.799 t^{0.75*}$
813	$2.076 t^{0.60**}$	***	$0.802 t^{0.58**}$	$1.149 t^{0.62**}$
833	$9.495 t^{0.17}$	***	$9.495 t^{0.17}$	***
853	$5.147 t^{0.18}$	***	$5.147 t^{0.18}$	***
873	$2.723 t^{0.19}$	***	$2.723 t^{0.19}$	***

Range of immersion time (s) :

* : (60-600), ** : (60-1200), no mark : (60- 6000)

*** : not appeared, Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

δ_1 層厚さの時間指数も773 K (500°C) ~ 813 K (540°C) では0.6 ~ 0.7程度であり, 833 K (560°C) 以上では約0.2となる。 $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さの時間指数は0.6 ~ 0.8の間である。

33 K

3.3.3 反応鉄量

各浸漬時間における全反応鉄量, 合金層中の鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量と浸漬温度との関係をFig. 5—16~Fig. 5—18に示す。全反応鉄量は713 K (440°C) ~ 733

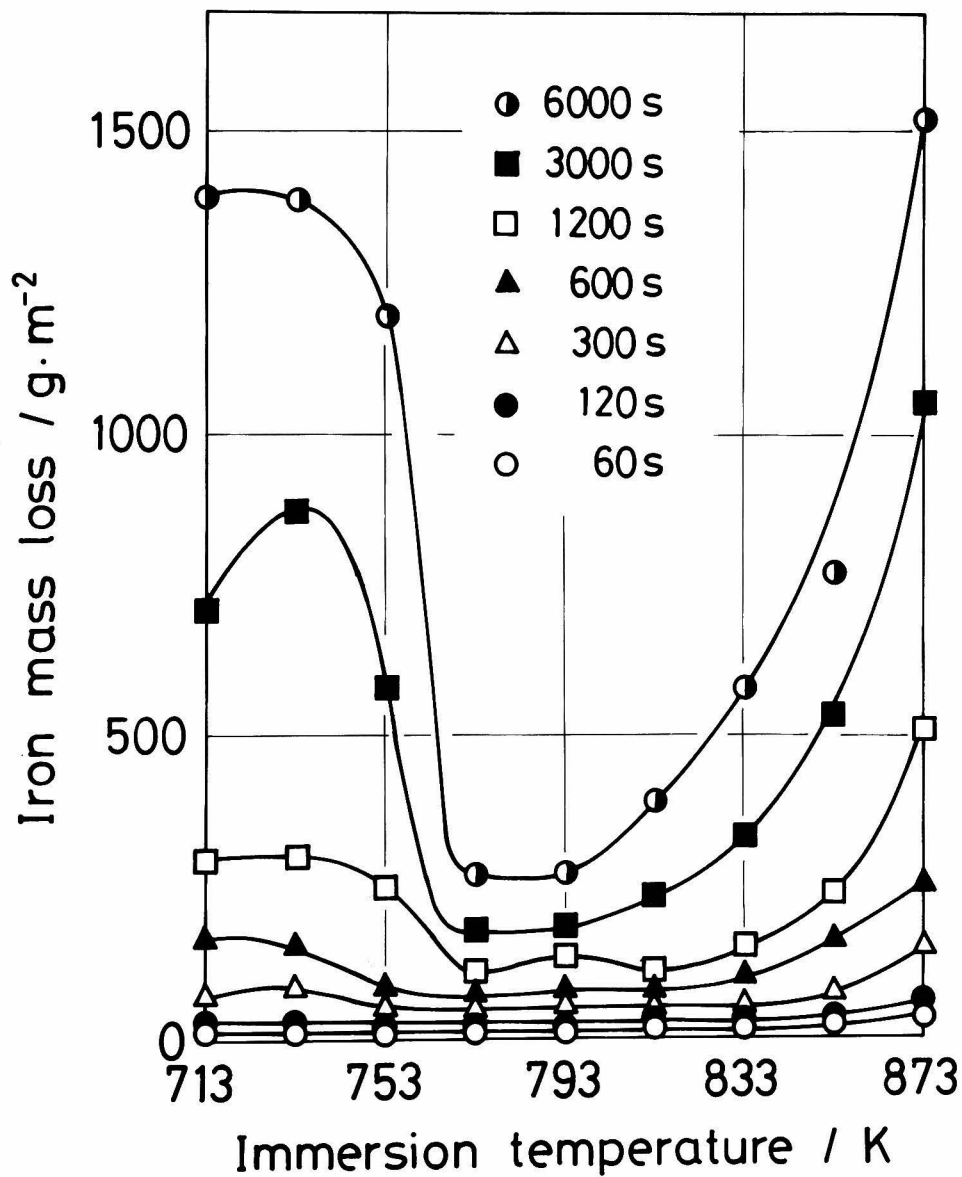


Fig. 5—16 Relation between iron mass loss of Fe-0.10 mass % Si (g·m⁻²) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

K (460℃) から浸漬温度の上昇とともに減少し、753 K (480℃) ~793 K (520℃) では大きな変化を示さないが、813 K (540℃) 以上の浸漬温度になると浸漬温度とともに増加する。合金層中の鉄量は、浸漬温度の上昇とともに713 K (440℃) から733 K (460℃) と増加して極大を示したのち低下し、773 K (500℃) 以上の浸漬温度ではゆるやかに減少する。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は、773 K (500℃) 以上の浸漬温度において浸漬温度の上昇とともに増加する。各反応鉄量の対数と浸漬時間の対数と

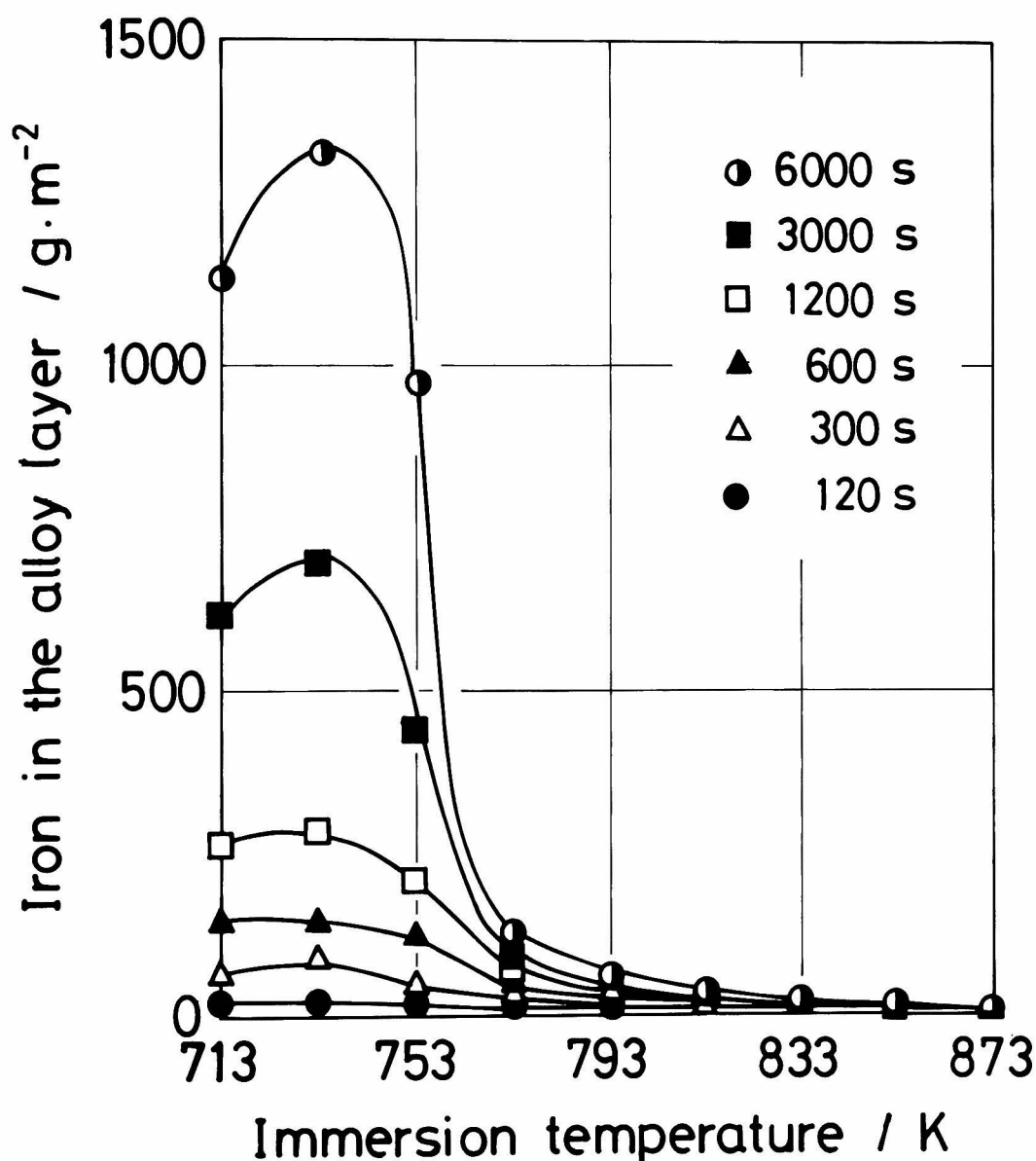


Fig. 5 — 17 Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer of Fe-0.10 mass % Si (g·m⁻²) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

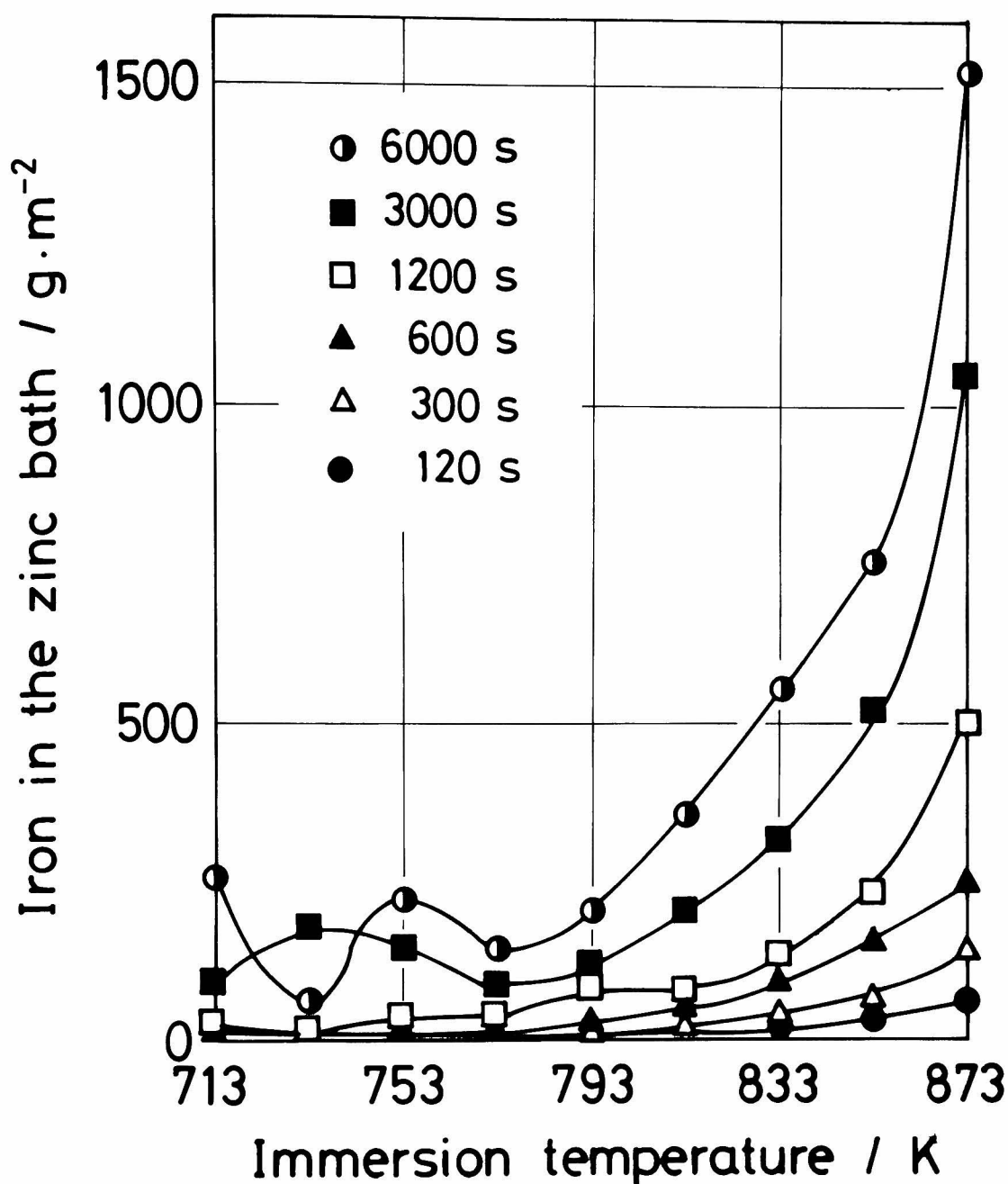


Fig. 5—18 Relation between the quantity of iron dissolved into the zinc bath of Fe-0.10 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

の間には、或る浸漬時間の範囲内においては直線関係が成立する。そこで、これらの関係をまとめてTable 5—3に示す。全反応鉄量の時間指数は浸漬温度 713 K (440℃) ～ 753 K (480℃) においては約 1.0 であり直線則が成立しており純鉄のそれらより大きく、773 K (500℃) においては一度小さくなるが 793 K (520℃) では 0.92 と

大きくなり，813 K (540℃) では再び小さくなるが，813 K (540℃) 以上では僅かではあるが大きくなる。合金層中の鉄量の時間指数も，全反応鉄量と同様に713 K (440℃) ～753 K (480℃) においては約1.0であり，773 K (500℃) で小さくなり，793 K (520℃) で大きくなるが，813 K (540℃) 以上では約0.2以下である。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の時間指数は全般的に0.8より大きく，とくに713 K (440℃) ～753 K (480℃) では1.0～1.1である。

Table 5 — 3 Experimental form of the expression for the variation of the quantity of iron reacted with zinc of Fe-0.10 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with immersion temperature (K).

Temp.(K)	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	0.255 t 0.99	0.234 t 0.98	0.024 t 1.04
733	0.257 t 1.00	0.248 t 0.99	0.012 t 1.10
753	0.178 t 1.02	0.168 t 1.00	0.018 t 1.10
773	1.054 t 0.64	1.391 t 0.53	0.098 t 0.84
793	0.251 t 0.92*	0.316 t 0.81*	0.135 t 0.85
813	1.109 t 0.67	5.686 t 0.23	0.153 t 0.89
833	0.744 t 0.76	4.772 t 0.17	0.183 t 0.93
853	0.923 t 0.78	2.387 t 0.20	0.586 t 0.84
873	1.285 t 0.84	3.966 t 0.09	0.896 t 0.87

Range of immersion time (s) :

* : (60-600), no mark : (60- 6000)

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

3.4 Fe-0.97mass%Si 合金と溶融亜鉛との反応

3.4.1 合金層組織

浸漬温度713 K (440℃) ～753 K (480℃) において形成される合金層は，Photo.5—12に示す733 K (460℃) ， 1200 s 浸漬によって形成された合金層のご

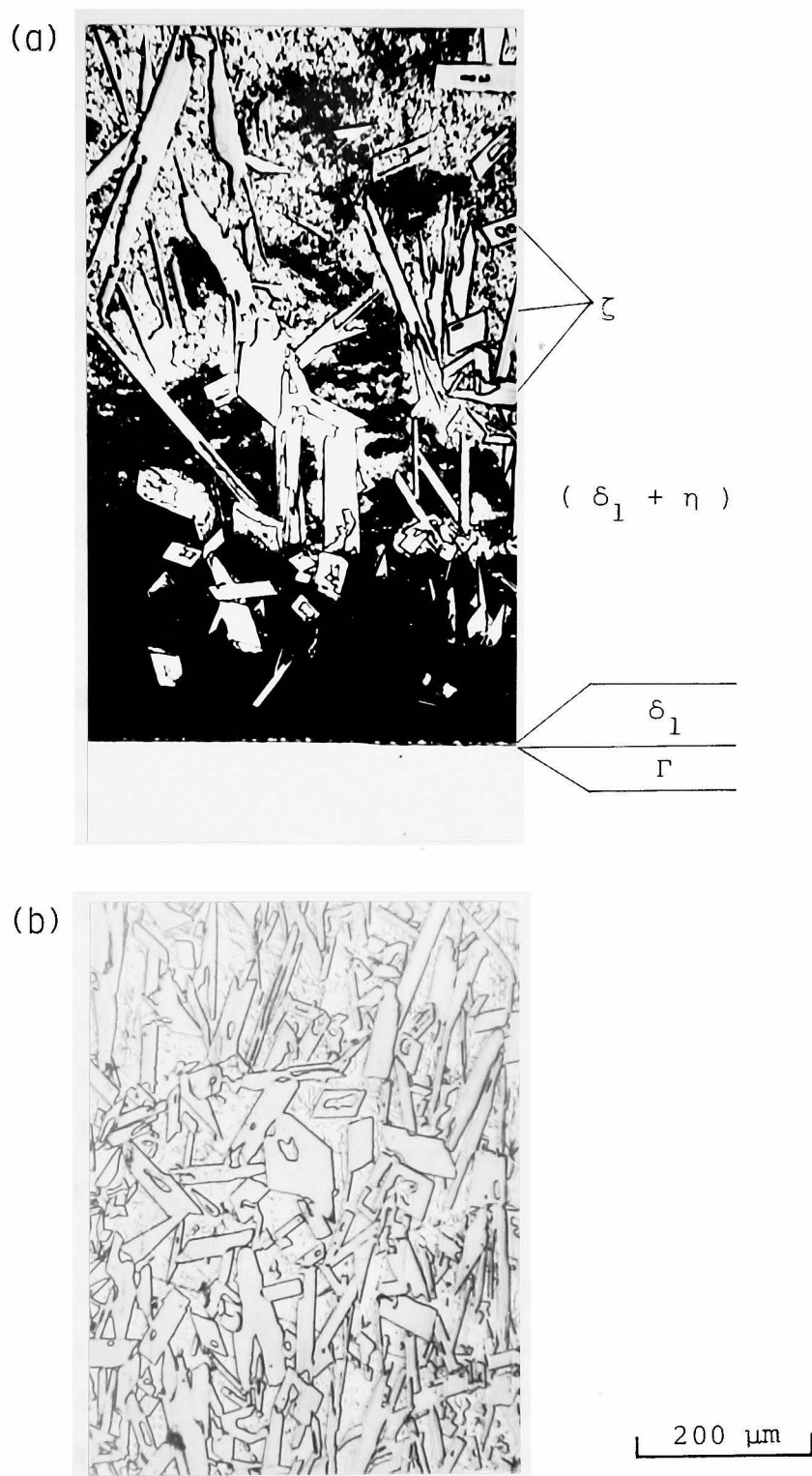


Photo. 5 — 12

Structures of the alloy layer formed on Fe—0.97 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 1200 s. (a) near the alloy layer/steel interface, (b) zeta layer

とく、鋼素地側より Γ 層、 δ_1 層、 $(\delta_1 + \eta)$ 層および ζ 層である。 $(\delta_1 + \eta)$ 層は浸漬時間とともに成長し、この層中には ζ 結晶が浮遊している。 Γ 層および δ_1 層は薄く、ほとんど成長しない。 ζ 層は713 K (440°C) および733 K (460°C) においてはPhoto.5—12(b)に示すような結晶よりなるが、753 K (480°C) においては細長い針状晶よりなり、結晶粒の数も少ない。浸漬温度773 K (500°C) ~ 833 K (560°C) においては、本章3.1項のPhoto.5—3、3.2項のPhoto.5—7(b)に示すごとく鋼素地側より薄い Γ 層、薄い δ_1 層、および非常に厚く成長する $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される。Fe-0.10 mass%Si合金においては793 K (520°C) および813 K (540°C) の6000 s浸漬において $(\delta_1 + \eta)$ 層が消滅するが、Fe-0.97 mass%Si合金においては813 K (540°C)、6000 s浸漬においても $(\delta_1 + \eta)$ 層が形成される。浸漬温度853 K (580°C) および873 K (600°C) においては本章3.1項のPhoto.5—4、3.2項のPhoto.5—8に示す合金層と同様の合金層が形成される。

3.4.2 合金層厚さ

各浸漬時間における全合金層厚さと浸漬温度との関係をFig.5—19に、また、1200 s浸漬における全合金層厚さと個々の合金層厚さとの関係をFig.5—20に示す。全合金層厚さは713 K (440°C) から浸漬温度の上昇とともに753 K (480°C) まで増加し、さらに浸漬温度が上昇すると773 K (500°C) ~ 813 K (540°C) ではほぼ同じ厚さを示したのち低下し、833 K (560°C) 以上においては薄くなる。Fig.5—20から、全合金層厚さの713 K (440°C) ~ 753 K (480°C) における増加は ζ 層厚さの増加に起因し、773 K (500°C) ~ 833 K (560°C) における変化は $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さに起因し、853 K (580°C) および873 K (600°C) における変化は δ_1 層厚さに起因する。また、Fig.5—20から δ_1 層厚さは713 K (440°C) ~ 833 K (560°C) の浸漬温度範囲においては全合金層厚さにほとんど寄与しない。各合金層厚さの対数と浸漬時間の対数との間には、ある浸漬時間範囲内において直線関係が成立する。そこで、これらの関係を整理してTable5—4に示す。全合金層厚さの時間指数は713 K (440°C) では1.00だが、733 K (460°C) ~ 813 K (540°C) においては1.2~1.4と大きく、833 K (560°C) 以上では浸漬温度の上昇とともに小さくなる。713 K (440°C) ~ 753 K (480°C) において形成される ζ 層の時間指数は約1.0で直線則が成立している。 δ_1 層の時間指数は一般に0.5より小さく、とくに713 K (440°C)、773 K (500°C) および793 K (520°C) においては時間指数がほぼ0であり、 δ_1 層はほとんど成長しない。 $(\delta_1 + \eta)$ 層の時間指数は1より大きく、 $(\delta_1 + \eta)$ 層は急速に成長する。

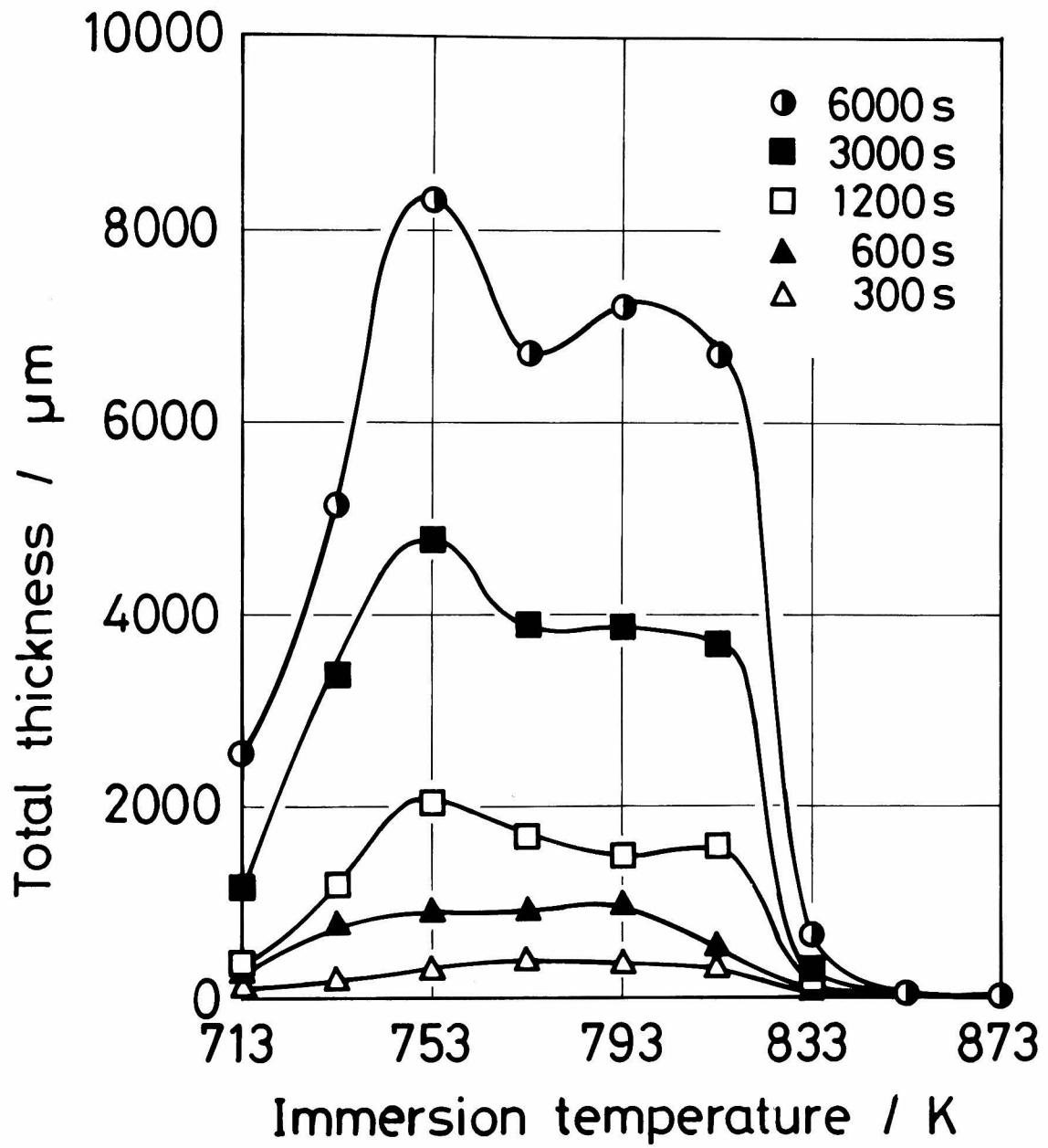


Fig. 5 — 19 Relation between the total thickness of the alloy layer formed on Fe-0.97 mass % Si (μm) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

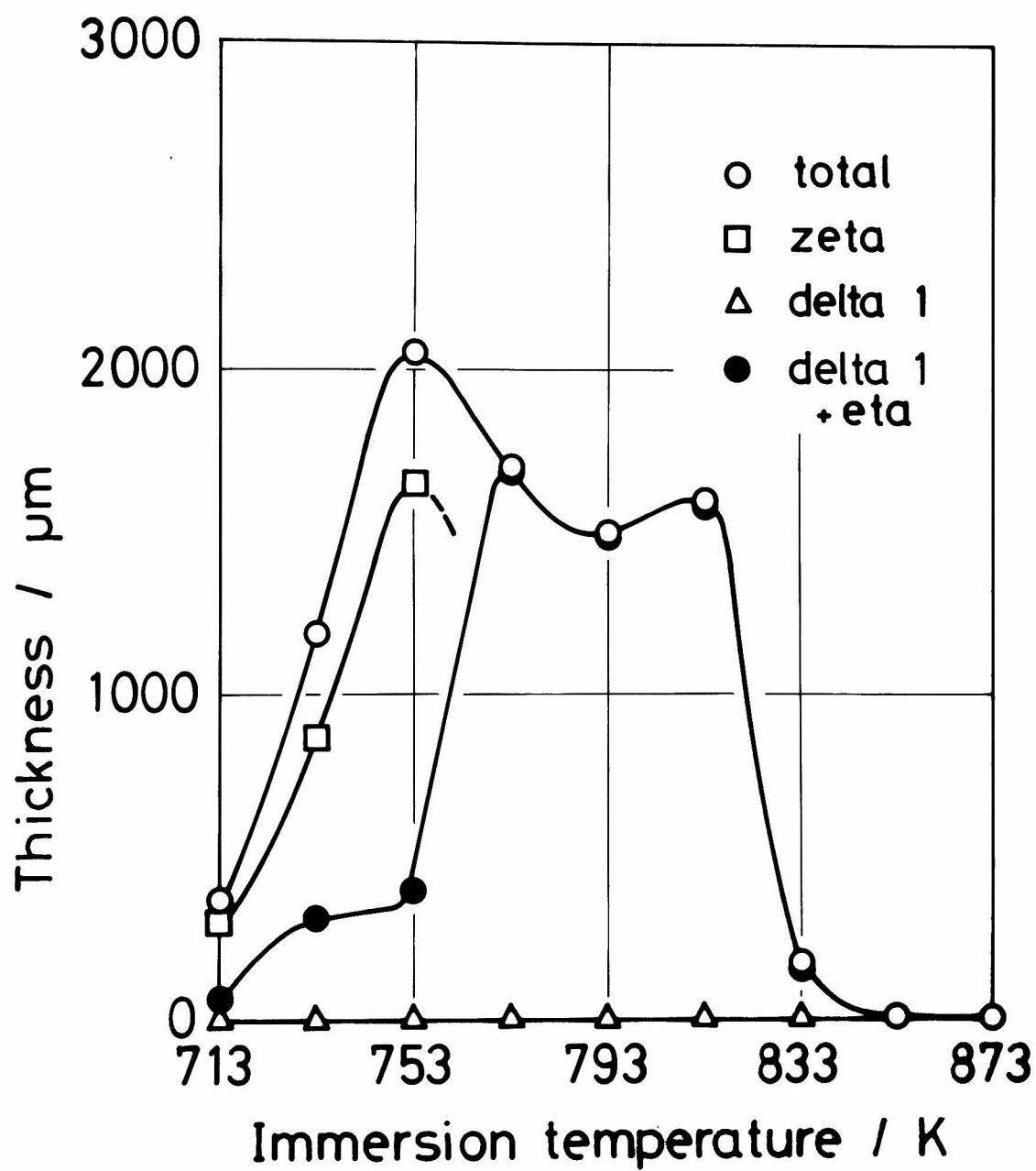


Fig. 5—20 Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.97 mass % Si (μm) and immersion temperature (K). Immersion time is 1200 s.

20 Table 5 — 4 Experimental form of the expression for the variation of the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.97 mass % Si (μm) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temp.(K)	Total	Zeta	Delta 1	Mixture
713	0.372 t ^{1.00}	0.196 t ^{1.07}	5.230 t ^{-0.02}	—
733	0.237 t ^{1.18*}	0.323 t ^{0.95*}	0.303 t ^{0.48*}	0.006 t ^{1.77*}
753	0.086 t ^{1.43*}	0.055 t ^{1.15*}	0.422 t ^{0.34*}	0.040 t ^{1.55*}
773	0.181 t ^{1.33*}	***	2.382 t ^{0.03}	0.157 t ^{1.36*}
793	0.127 t ^{1.39*}	***	2.490 t ^{0.04}	0.108 t ^{1.41*}
813	0.213 t ^{1.25**}	***	1.315 t ^{0.21**}	0.178 t ^{1.27**}
833	0.516 t ^{0.81}	***	3.616 t ^{0.22}	0.162 t ^{0.94}
853	1.407 t ^{0.34}	***	1.407 t ^{0.34}	***
873	1.729 t ^{0.25}	***	1.729 t ^{0.25}	***

Range of immersion time (s) :

* : (60— 600), ** (60—1200), no mark : (60—6000)

*** : not appeared, Mixture : (delta 1 + eta)

— : not determined

3.4.3 反 応 鉄 量

各浸漬時間における全反応鉄量，合金層中の鉄量，および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量と浸漬温度との関係をFig. 5—21～Fig. 5—23に示す。全反応鉄量は713 K (440℃) から浸漬温度の上昇とともに増加し793 K (520℃) に極大を示したのち833 K (560℃) まで低下し，さらに浸漬温度が高くなると再び増加する。合金層中の鉄量は，713 K (440℃) から浸漬温度の上昇とともに793 K (520℃) 付近まで増加し，813 K (540℃) 以上になると低下し，833 K (560℃) 以上では急激に低下する。713 K (440℃) ～793 K (520℃) の間における合金層中の鉄量の増加の様子は，浸漬時間により種々であるが，753 K (480℃) および793 K (520℃) に山を持つ2つの曲線が重なり合った形をしている。熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は，浸漬温度833 K (560℃) までは浸漬時間により種々の変化を示すが，833 K (560℃) 以上においては浸漬温度の上

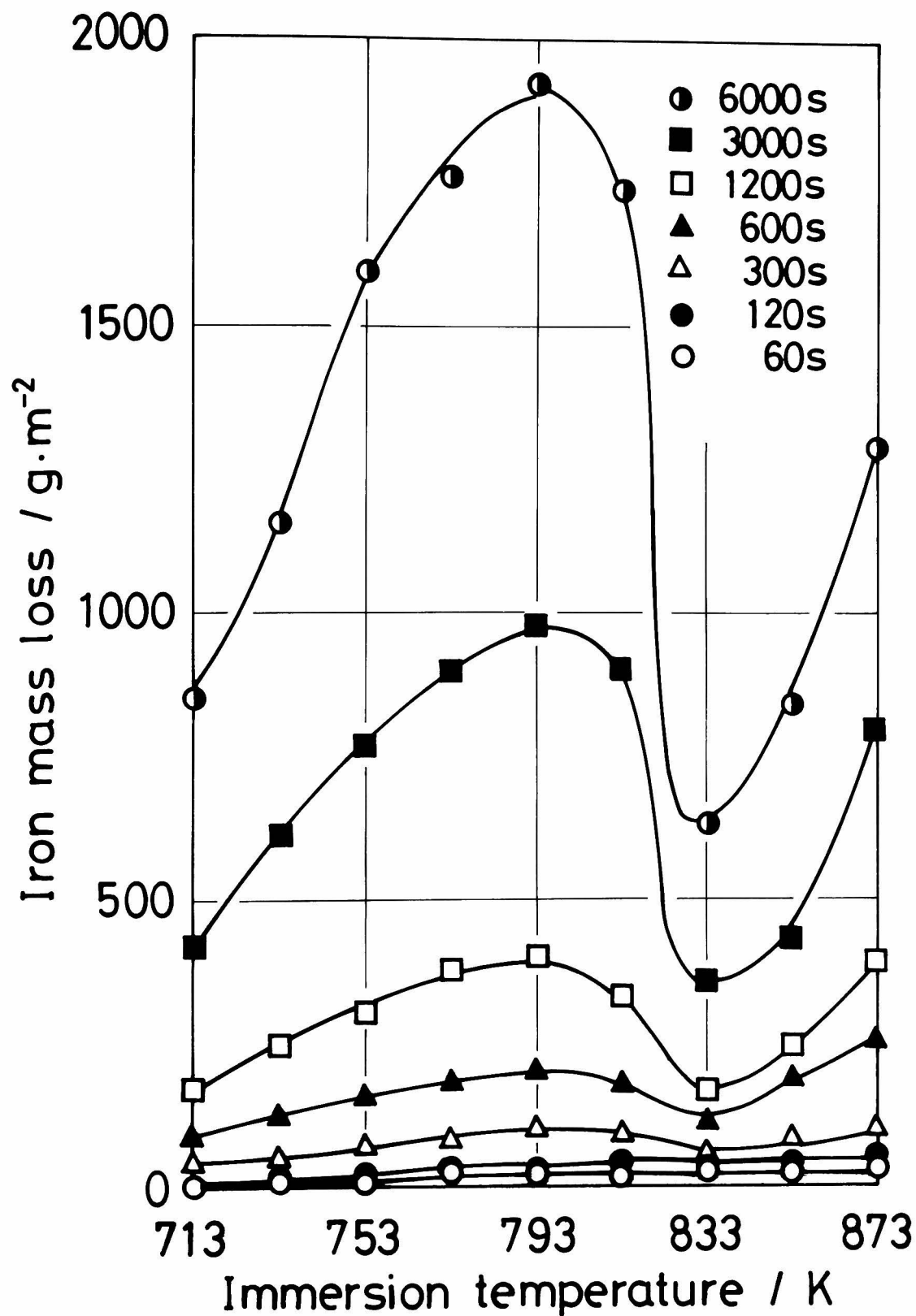


Fig. 5 —21 Relation between iron mass loss of Fe-0.97 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

昇とともに増加する。各反応鉄量の対数と浸漬時間の対数との間には直線関係が成立するので、これらの関係をまとめてTable 5—5に示す。全反応鉄量の時間指数は浸漬温度713 K (440℃)～813 K (540℃)においては約1.0と直線則が成立し、793 K (520℃)においては純鉄とほぼ等しい値だが、他の713 K (440℃)～813 K (540℃)の浸漬温度においては純鉄のそれらより大きい。833 K (560℃)以上における全反応

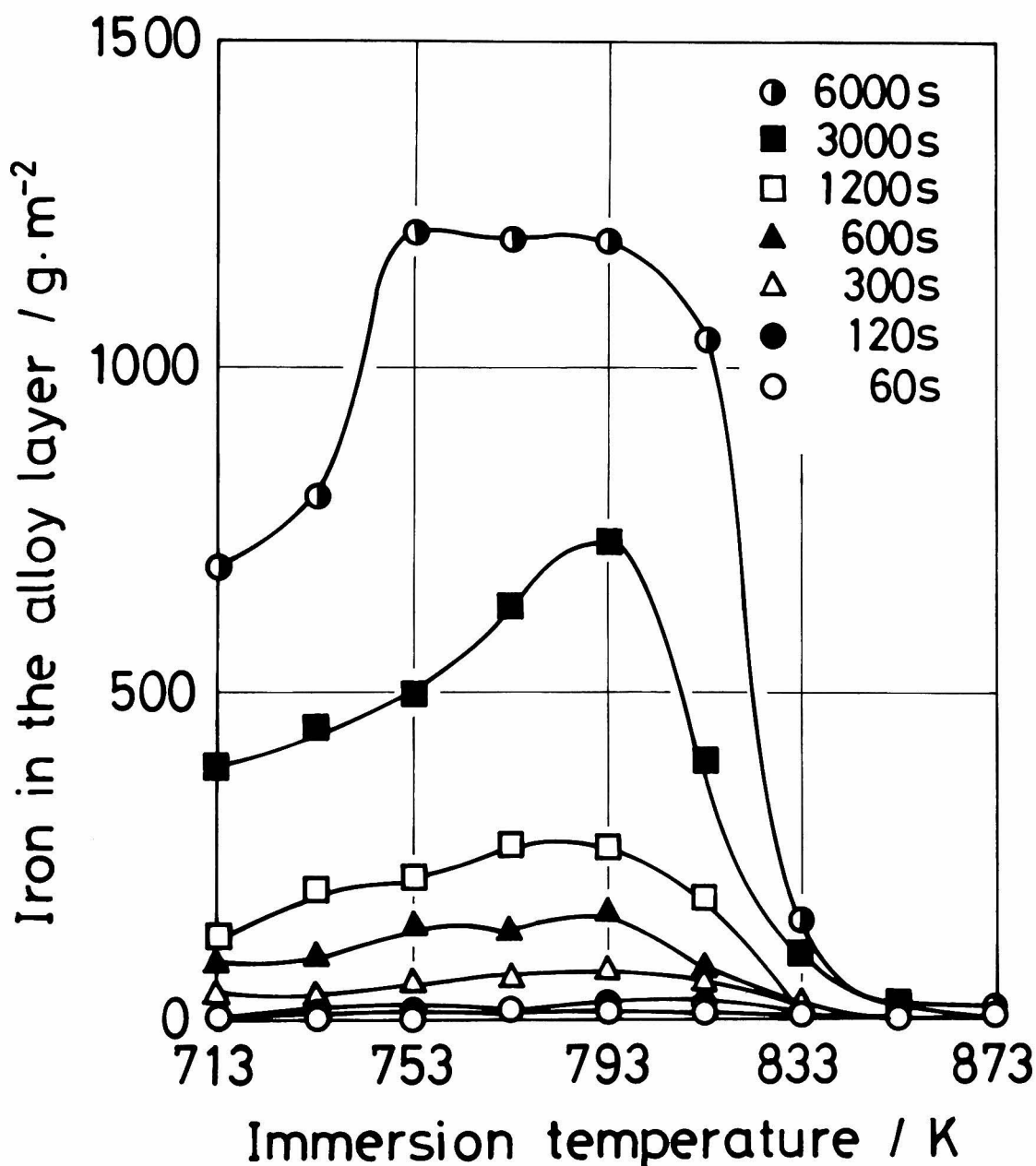


Fig. 5—22

Relation between the quantity of iron remained in the alloy layer of Fe-0.97 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

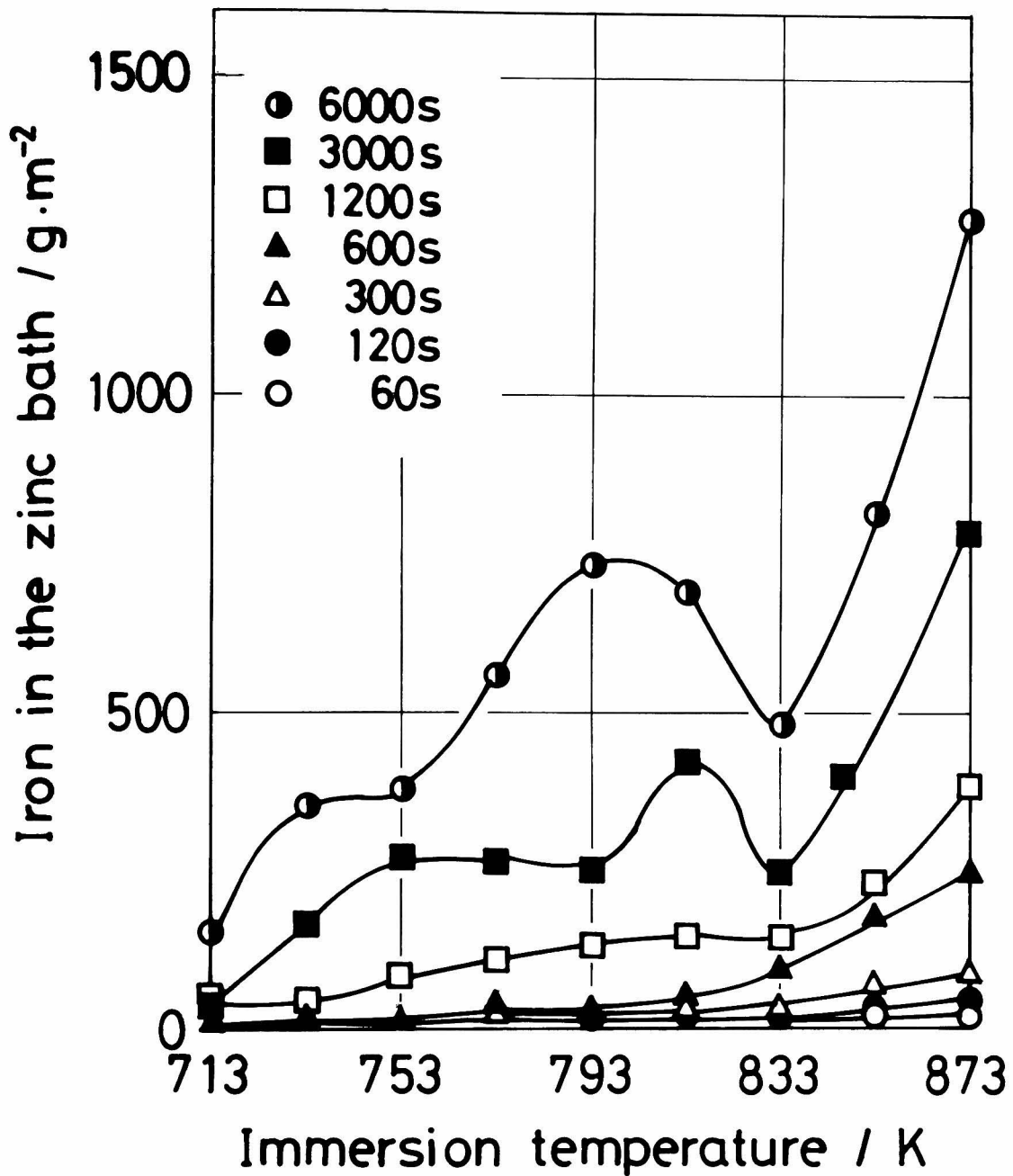


Fig. 5-23 Relation between the quantity of iron dissolved into the zinc bath of Fe-0.97 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and immersion temperature (K) for various immersion times (s).

鉄量の時間指数は 0.7 ~ 0.8 程度である。合金層中の鉄量の時間指数は 713 K (440°C) ~ 813 K (540°C) においては全反応鉄量と同様に約 1.0 であり、直線則が成立するが、833 K (560°C) 以上においては浸漬温度の上昇とともに小さくなる。溶融亜鉛中へ溶

出した鉄量の時間指数は 0.7 ~ 1.1 の間である。

Table 5-5 Experimental form of the expression for the variation of the quantity of iron reacted with zinc of Fe-0.97 mass % Si ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) with immersion time (s) for various immersion temperature (K).

Temp.(K)	Fe(total)	Fe(alloy)	Fe(zinc)
713	$0.149 \, t^{0.99}$	$0.042 \, t^{1.14}$	—
733	$0.098 \, t^{1.09}$	$0.078 \, t^{1.08}$	$0.019 \, t^{1.12}$
753	$0.193 \, t^{1.04}$	$0.170 \, t^{1.02}$	$0.029 \, t^{1.10}$
773	$0.384 \, t^{0.97}$	$0.136 \, t^{1.06}$	$0.288 \, t^{0.84}$
793	$0.354 \, t^{0.99}$	$0.273 \, t^{0.98}$	$0.085 \, t^{1.01}$
813	$0.509 \, t^{0.93}$	$0.194 \, t^{0.98}$	$0.321 \, t^{0.88}$
833	$1.143 \, t^{0.71}$	$0.423 \, t^{0.67}$	$0.731 \, t^{0.73}$
853	$1.301 \, t^{0.74}$	$0.728 \, t^{0.41}$	$0.986 \, t^{0.77}$
873	$1.058 \, t^{0.83}$	$2.041 \, t^{0.20}$	$0.810 \, t^{0.86}$

Range of immersion time (s) : (60-6000)

— : not determined

Fe(total) : iron mass loss

Fe(alloy) : iron remained in the alloy layer

Fe(zinc) : iron dissolved into the zinc bath

第4節 考察

4.1 合金層組織および厚さ

Fig. 5-1 に示すごとく相が存在する領域は、試料中のSi濃度が0 ~ 0.97 mass%の範囲および2.84 mass%Siでは浸漬温度が713 K (440℃) から753 K (480℃) までであり、中間のSi濃度である1.15および1.84 mass%では713 K (440℃) および733 K (460℃) である。Fe-Zn 2元系における相の安定存在温度域は、Horstmannら⁽¹²⁾, Ghoniemら⁽³⁵⁾によると768 K (495℃) までと報告されていたが、最近Mackowiakら⁽³⁴⁾

は $798 \pm 10 \text{ K}$ ($525 \pm 10^\circ\text{C}$) まで, Gellingsら⁽³⁶⁾は $804 \pm 10 \text{ K}$ ($531 \pm 10^\circ\text{C}$) までと報告している。Köster⁽³⁷⁾はSchramm⁽³⁸⁾のFe-Zn系平衡状態図を基にして, Fe-Si-Zn 3元系の平衡状態図を作製したが, この状態図における ζ 相の安定存在温度域は 793 K (520°C) \sim 803 K (530°C) の範囲までである。しかし, これらの値はあくまで平衡状態における ζ 相の安定存在温度域であり, また, ζ 相は 753 K (480°C) 以上では極端に核生成数が減少するとのHorstmannら⁽¹²⁾の報告から判断すると, 本章の実験条件においては 753 K (480°C) までしか ζ 相が存在しないと考えられる。

前述のごとく $1.15 \sim 1.84 \text{ mass\%Si}$ においては, 733 K (460°C) 浸漬までしか ζ 相が形成されないの, このSi濃度域では ζ 相の安定存在領域が変化すると考えられ得る。そこで, この条件で生成する合金層の組織を観察すると, 非常に厚い ($\delta_1 + \eta$) 層が形成されているが, その亜鉛側界面は明確でなく, 純鉄において剥離現象が起った場合と同じ組織である。このことから判断すると, ζ 層の存在温度域が変化したと考えるよりは, むしろ ζ 相は形成されるが素地側の ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く成長し, ζ 層をも含めて亜鉛中に剥離するために ζ 層が合金層中に認められないと考えられる。

ζ 相が形成される領域におけるもう1つの問題は ζ 相のみが形成される領域が2ヶ所にあることである。Kösterの提出したFe-Si-Zn系の平衡断面図の ζ 相領域は分離しておらず, 状態図を用いてこの現象を説明することはできない。 ζ 相の形成状態は, Photo. 5-1, Photo. 5-2, Photo. 5-5, Photo. 5-6, Photo. 5-9, Photo. 5-10およびPhoto. 5-12より, 純鉄においては柱状晶が合金層/鉄素地界面に平行に連なった層をなすが, 試料中のSi濃度が 0.10 mass\% では微結晶よりなる。さらにSi濃度が増加すると ζ は細長い柱状晶となり, それらの結晶の間に隙間が存在し, この隙間は 1.15 mass\%Si まではSi濃度が多くなると広がる。これらの ζ 層の形成状態の変化, また, ζ 層の成長に対する時間指数がTable 5-2およびTable 5-4より約1.0と直線則を示すこと, 高Si含有鋼において反応性が純鉄より低くなること⁽¹¹⁾⁽³⁹⁾, およびFe-2.84 mass%Si合金で再び ζ 層のみが形成されることなどから, Sedzimirら⁽¹⁰⁾あるいはHorstmann⁽³⁹⁾が言及している ζ 相の核生成およびその成長に着目して解明していくことが必要と考えられ, 現在検討中である。

δ_1 層厚さは, Fig. 5-3およびFig. 5-15から浸漬温度に対しては 773 K (500°C) \sim 813 K (540°C) の範囲において厚くなるが, Fig. 5-8 \sim Fig. 5-10に示すごとく合金中のSi濃度に対してはほとんど依存しない。Fe-Zn間の金属間化合物中にはSiは溶解しにくいことが報告されている⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾。これらの報告どおり δ_1 層中にSiが入らなければ, 合金層/鋼素地界面近傍の鋼素地中のSi濃度は反応の進行とともに高くならなければならない。しかし, δ_1 層の亜鉛側に形成される合金層中にもSiが存在することから, Siは δ_1 層中を通過し, しかも, δ_1 層厚さが大きなSi濃度依存性を示さないことから δ_1 層はSiの通過に対して障壁とはならないと考

えられる。

($\delta_1 + \eta$) 層は、Fig. 5—8 および Fig. 5—9 に示すごとく合金中の Si 濃度が約 1.0 % の場合に非常に厚く成長する。純鉄では 7 7 3 K (5 0 0 °C) 付近のいわゆる linear range においてのみ ($\delta_1 + \eta$) 混合層の形成が認められるが⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、本実験では 7 3 3 K (4 6 0 °C) においても Si 濃度が 0.2 5 mass% 以上になると観察される。純鉄の場合この ($\delta_1 + \eta$) は平衡状態により出現する相でなく、 δ_1 相中へ亜鉛が侵入したためにできる見掛けの相であり⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、この ($\delta_1 + \eta$) が形成されることは δ_1 と亜鉛とが直接接していることを意味する。7 3 3 K (4 6 0 °C) において純鉄の場合には δ_1 相が δ_1 層表面を完全に被っているが、本実験の場合には δ_1 結晶間に隙間が存在しており、この隙間を通過して侵入してきた亜鉛が δ_1 層の成長につれて δ_1 中に侵入し ($\delta_1 + \eta$) 混合層が形成される。すなわち、 δ_1 層が存在するにもかかわらずあたかも純鉄における linear range と同じ現象が δ_1 層表面で起っていると考えられる。 δ_1 結晶間の隙間は 0.2 5 mass% より 0.7 3, 0.9 7, 1.1 5 mass% Si の場合が広く、このために δ_1 結晶間の隙間を通過しての亜鉛の侵入が容易になり、($\delta_1 + \eta$) 層が厚く成長する。Köster⁽³⁷⁾ の Fe-Si-Zn 3 元系平衡状態図によると、($s(\eta) + \delta_1$) 領域は 7 9 3 K (5 2 0 °C) 以上でなければ生成しないが、この生成した ($s + \delta_1$) 中の δ_1 は Si 濃度の増加とともに FeSi に変化する。また、90 mass% Zn 断面において、7 3 3 K (4 6 0 °C) において δ_1 が Si 濃度の増加とともに δ_1 に変化する。これらのことより高 Si 濃度では δ_1 が消滅し、($\delta_1 + \eta$) 混合層が薄くなると考えられる。

($\delta_1 + \eta$) 層の成長に対する時間指数は Fe-0.1 0 mass% Si 合金においては 0.6 2 ~ 0.7 5 であり、純鉄と同程度であるが、Fe-0.9 7 mass% Si 合金においては 0.9 4 ~ 1.7 7 と大きい。また、純鉄の場合 ($\delta_1 + \eta$) 層は長時間浸漬で亜鉛中へ剥離し、ある厚さ以上にはならないが、Fe-Si 合金の場合には数 mm にも成長する。純鉄の場合には相律より ($\delta_1 + \eta$) 層は平衡相としては形成されないが⁽⁴²⁾、Fe-Si-Zn 3 元系においては安定相として出現できる。このことが ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く形成されることと何らかの関係があると考えられ、合金中の Si が ($\delta_1 + \eta$) 層の成長および剥離に及ぼす影響については現在解明しつつある。

4.2 Fe-Zn間の反応性

本章の目的の一つは Si 含有鋼と熔融亜鉛との反応において出現する異常に高い反応性と難剥離性を解明する上で基礎となる知見を得ることである。これまでに報告された Fe-Zn 間反応に及ぼす Si の影響は次のとおりである。すなわち、鋼中の Si は第 1 章 Fig. 1—7 に示すごとく 0.0 6 ~ 0.1 0 mass% Si において高い反応性いわゆる Sandelin effect を示す⁽¹⁸⁾。高 Si 濃度については、Pearce⁽¹⁹⁾ は 0.4 5 mass% Si に、Hershman⁽¹¹⁾ は浸漬時間により異なるが 0.9 ~ 1.2 mass% Si に反応性の極大が存在することを示している。本実験の場合には Fig. 5—6 および Fig. 5—7 より、Fe-Zn 間の反応性は 0.1 0 mass% Si, 7 1 3 K (4 4 0 °C) ~ 7 3 3 K (4 6 0

℃) (高反応性Ⅰ) および 1.0 ~ 1.15 mass%Si, 773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) (高反応性Ⅱ) の2ヶ所に高い反応性を示す。2つの高い反応性を比較すると、高反応性Ⅰは狭い温度域・狭いSi濃度範囲において起り、高反応性Ⅱは広い温度域・広いSi濃度範囲において起り、しかも後者の方が前者より反応性が高い。この結果をこれまでに報告された結果と比較すると、Fig. 5—8より高反応性Ⅰは Sandelin effect に対応している。1.0 ~ 1.15 mass%Si, 773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) 付近が最大である高反応性Ⅱについては誰も報告していないが、Fig. 5—8より 733 K (460℃) においては 1.0 ~ 1.15 mass%Si 付近に高反応性を示していることから Hershman⁽¹¹⁾の結果と一致している。ところで Table 5—1 および第2章の Table 2—1 から、用いた試料中のSiを除いた他の元素は非常に微量であるので、それらの元素がFe-Zn間反応に及ぼす影響は無視できると考えられるので、高反応性ⅠおよびⅡは合金中のSiの効果によると考えることができる。そこで、高反応性Ⅰを示す Fe-0.10 mass%Si 合金および高反応性Ⅱを示す Fe-0.97 mass%Si 合金について本章 3.3 項および 3.4 項で得られた結果と第2章で得られた純鉄についての結果との差を求め、一例として 6000 s 浸漬について Fig. 5—24 ~ Fig. 5—27 に示す。Fig. 5—24 および Fig. 5—25 から、高反応性Ⅰは ζ 層が厚く形成するために合金層中の鉄量が多くなることに起因する。Fig. 5—26 および Fig. 5—27 から、Fe-0.97 mass%Si 合金の場合には浸漬温度 713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) において ζ 層が厚く形成され、773 K (500℃) ~ 813 K (540℃) において ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く形成されるために Fig. 5—21 に示すごとく全反応鉄量には 753 K (480℃) における山は出現しないにもかかわらず、合金層厚さおよび全反応鉄量の純鉄との差に 753 K (480℃) および 793 K (520℃) において2つの山が形成される。このことから、高反応性Ⅱは主として ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く形成されることに起因しているが、 ζ 層が 753 K (480℃) まで厚く形成されることによる高い反応性が重複しており、高反応性Ⅱは広範囲の領域において起る。

これらの結果を基にして、高い反応性の考察を行う。Fe-0.10 mass%Si 合金においては、713 K (440℃) ~ 733 K (460℃) において反応性が高く、753 K (480℃) で低くなり 773 K (500℃) においては高い反応性は現われない。また、この場合の ζ 層の形状は 713 K (440℃) ~ 733 K (460℃) における微細な結晶から 753 K (480℃) における大きな柱状晶へと変化する。これらの観察結果から、高反応性Ⅰすなわち Sandelin effect は Horstmann⁽³⁹⁾ および Sedzimir⁽⁴⁰⁾ の ζ 相の核生成・成長に及ぼすSiの影響により説明されると考えられる。高反応性Ⅱについての機構を論じた報告はないが、本実験の結果からみると、この高い反応性は ($\delta_1 + \eta$) 層へのSiの影響により起ると考えられる。

この原因としてまず第1にSi添加による素材自身の物性変化が考えられる。そこで、浸漬前の試料について四端子法による電気抵抗測定、マイクロビッカースによる硬度測定、および X

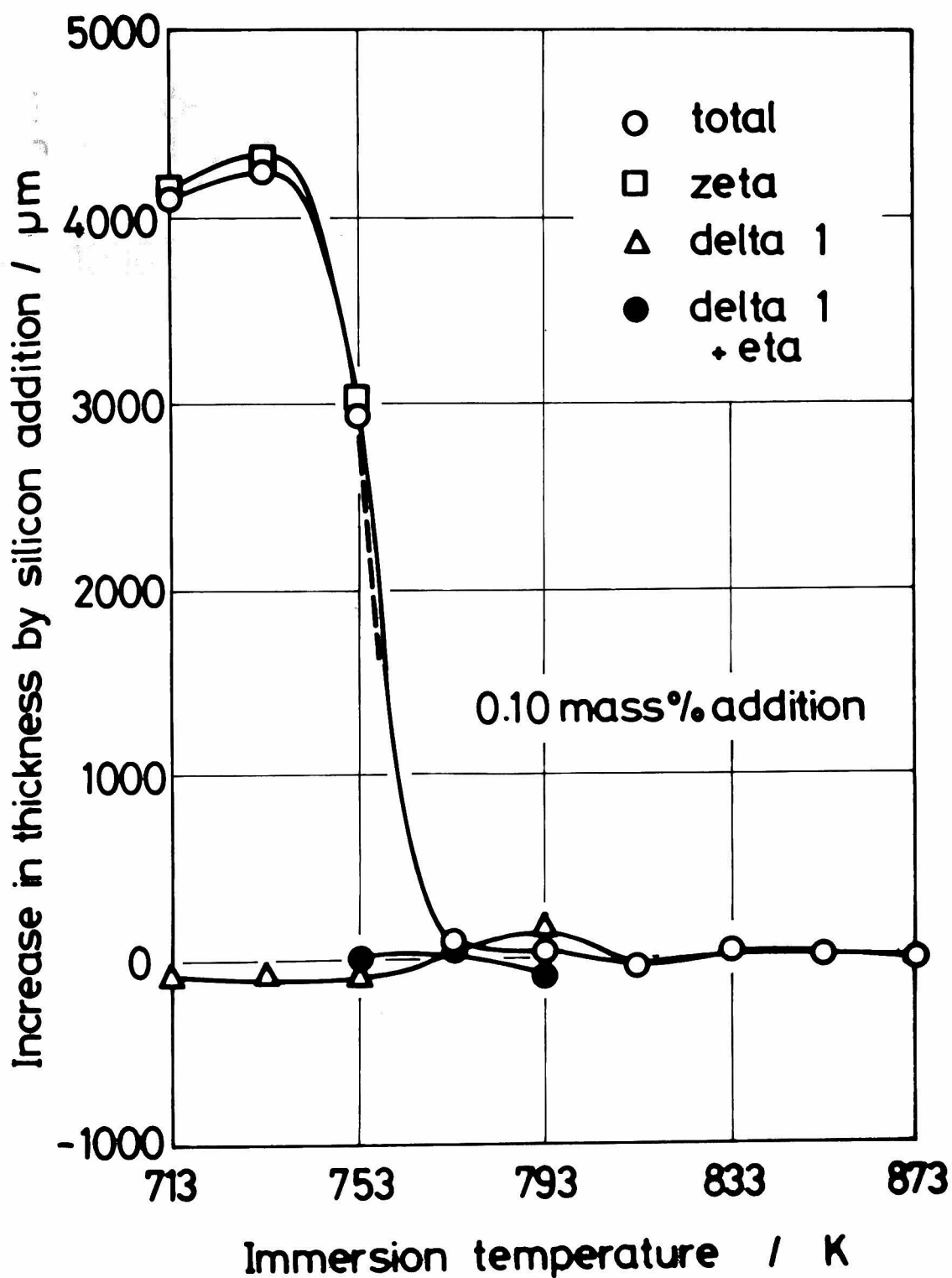


Fig. 5 —24 Difference in the thickness of the alloy layer formed on Fe—0.10 mass % Si and pure iron (μm) as a function of immersion temperature (K) for a 6000 s immersion.

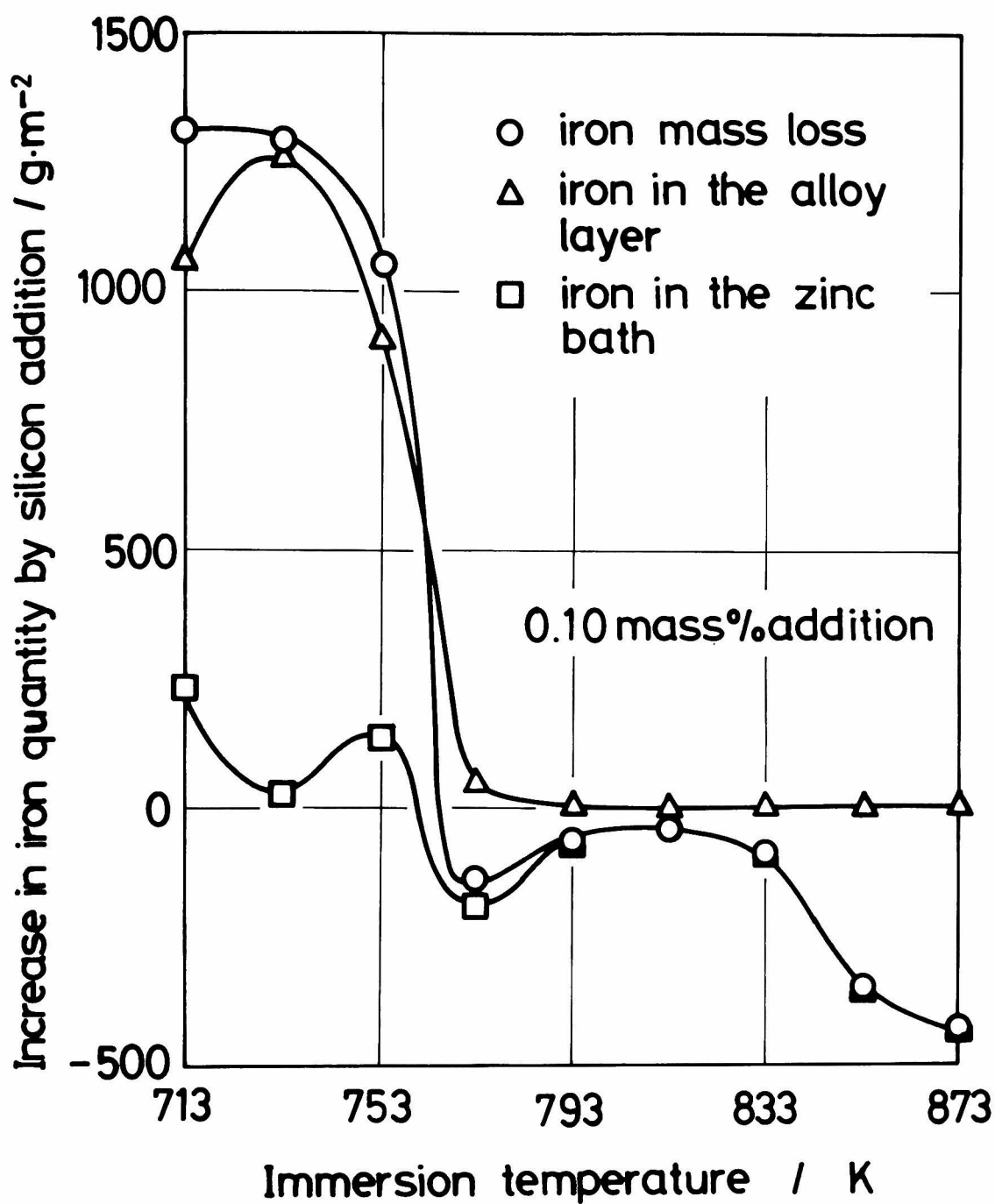


Fig. 5 —25 Difference in the quantity of iron reacted with zinc of Fe-0.10 mass % Si and pure iron ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) as a function of immersion temperature (K) for a 6000 s immersion.

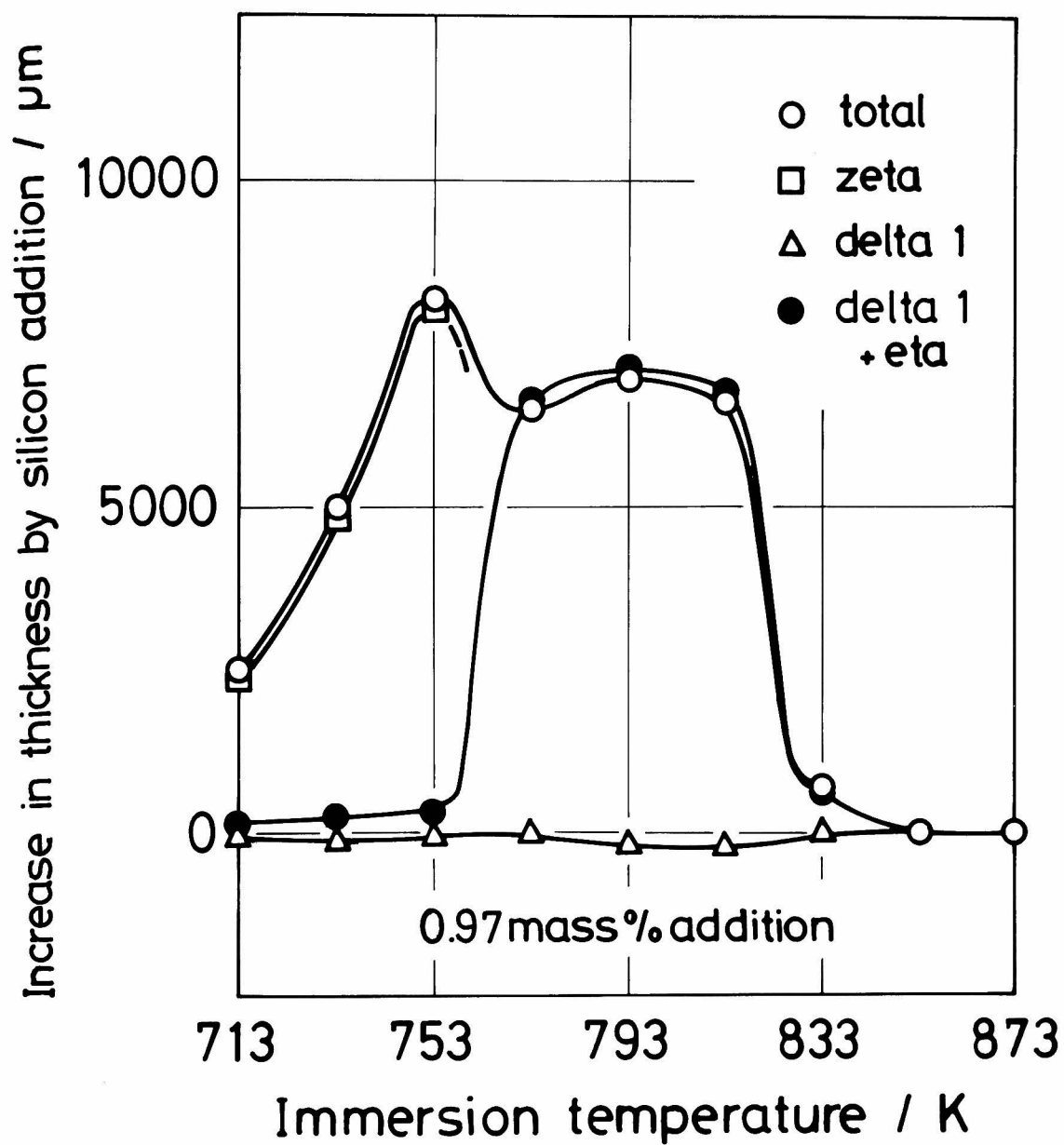


Fig. 5 — 26 Difference in the thickness of the alloy layer formed on Fe-0.97 mass % Si and pure iron (μm) as a function of immersion temperature (K) for a 6000 s immersion.

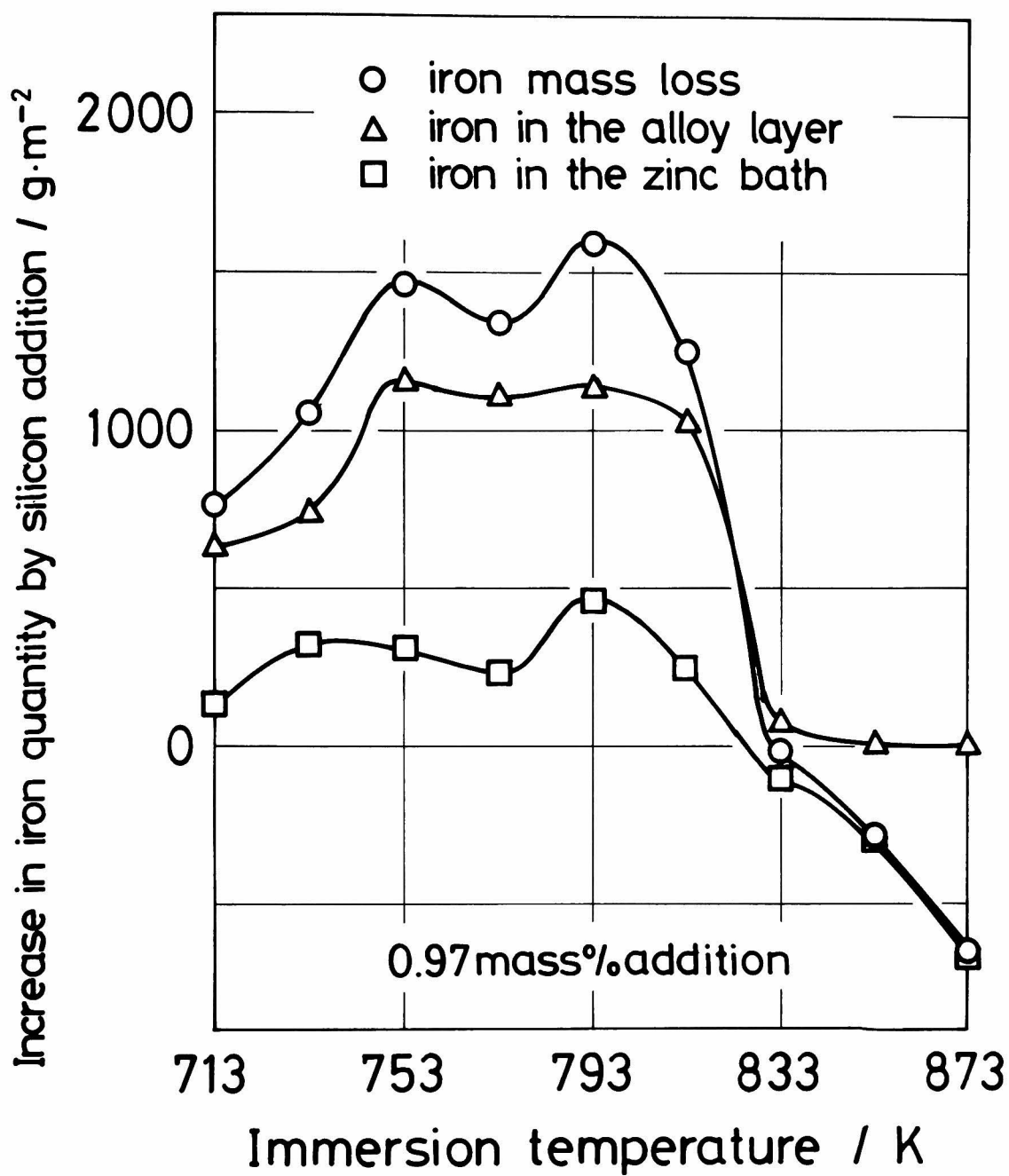


Fig. 5 —27 Difference in the quantity of iron reacted with zinc of Fe-0.97 mass % Si and pure iron ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) as a function of immersion temperature (K) for a 6000 s immersion.

線回折による格子定数の測定を行った。これらの測定結果によるといずれの測定値も合金中のSi濃度に対して連続的な変化を示し、0.1 mass%Siおよび約1.0 mass%Si付近で特別な変化を示さない。また、昇温法による電気抵抗測定においても、713 K (440℃) 付近あるいは773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) に変化は認められなかった。さらに、Fe-Zn間反応に試料の結晶粒の大きさが影響を及ぼすことが報告されているので⁽¹⁵⁾⁽⁴³⁾、上記の硬度測定を行った試料についてその結晶粒の大きさを測定した。結晶粒の大きさは高Si濃度で大きくなり、Fe-2.84 mass%Si合金においては数mmであるが、0.1 mass%Siおよび約1.0 mass%Si付近に大きな変化を示さない。以上のことから、素材物性のSi濃度による変化と反応性のSi濃度による変化とは対応しないことが分る。

Guttmanら⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾はSiを約0.4 mass%含むCorten鋼を用いた723 K (450℃) における浸漬実験から、 δ_1 結晶間に隙間が存在し、この隙間を通して亜鉛が δ_1 層近傍まで侵入することを仮定して高い反応性を説明した。本研究において、Guttmanらと同じ条件下での浸漬結果によると、 δ_1 層上に($\delta_1 + \eta$)層(Guttmanらはdiffuse deltaと表現)、さらに ζ 層が形成され、この ζ 層は大きな柱状の結晶よりなり、個々の結晶間には隙間が存在している。したがって、彼らのモデルも高反応性を説明する可能性を持っていると考えられるが、0.4 mass%Si、723 K (450℃) はFig. 5-6およびFig. 5-7から高反応性IIの極大が存在する1.0 ~ 1.15 mass%Si、773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) からはずれており、Fig. 5-20から713 K (440℃) ~ 753 K (480℃) の長時間浸漬においては厚い ζ 層が形成されることなどから判断すると高反応性IIをこのモデルのみで説明できるとは考えられない。

以上述べたごとく2つの高反応性は、それぞれ ζ 層および($\delta_1 + \eta$)層へのSiの影響に起因する。反応鉄量を求めるために形成された合金層を溶解する際に、第4章で述べたと同様に黒色の浮遊物が溶解液中に観察され、FeSiであることが確認された。このFeSiはFe-Si-Zn3元系において出現する相であり、反応過程のどの時点でどの場所に形成されるか不明であるが、 ζ 層あるいは($\delta_1 + \eta$)層の形成状態およびそれらの成長に及ぼす影響を明らかにすることはFe-Zn間反応に及ぼすSiの影響を明らかにする上で重要と考えられ、現在検討中である。

ところで、Leroyら⁽⁴⁴⁾、森ら⁽⁴⁵⁾はイオンマイクロアナライザーを用いて試料表面にSiが富化されることを報告している。先の組織観察についての考察において述べたごとく、 δ_1 中にはSiは溶解しないとすれば、鋼中のSiは合金層中へ入ることはできずに鋼素地/合金層界面近傍の鋼素地中へ富化され、Leroyらの報告が説明される。しかし、Siは δ_1 層より外側の($\delta_1 + \eta$)層および ζ 層中にも存在し、しかもこれらの層の形成状態・成長に大きな影響を及ぼすことから、Leroyらの報告については、FeSiの合金層形成に及ぼす影響とともに今後の検討課題である。

最後に、Si含有鋼の熔融亜鉛めっきにおける高浸漬温度使用の有効性について考察する。全

反応鉄量はFig. 5—7に示すごとく813 K (540℃)以上の浸漬温度ではSiによる影響は認められない。したがって本実験の結果から813 K (540℃)付近で浸漬を行えば鋼中のSiによる影響を無視できることが期待される。ただし、低浸漬温度に比して熔融亜鉛中へ溶出した鉄量が高温浸漬では多くなるので、セラミックポットを使用するなどの配慮が必要である。また、本実験では純亜鉛浴のみを使用しており、実際の操業条件と異なるので、実用に際してはさらに検討することが必要である。

第5節 要 約

7種のFe-Si合金を作製し、713 K (440℃)～873 K (600℃)の温度域において熔融亜鉛と600 s間反応させ、さらに、Fe-0.10 mass%Si合金およびFe-0.97 mass%Si合金について同温度域で60 s～6000 sの浸漬時間について熔融亜鉛との反応性を研究した。得られた結果を純鉄と純亜鉛との反応について得られた結果と比較・検討することにより鋼中のSiがFe-Zn間反応に及ぼす影響を明らかにした。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 形成される合金層はすべてのFe-Si合金試料において鋼素地側より Γ 層、 δ_1 層であり、 δ_1 層の上にはFe-Si合金中のSi濃度と浸漬温度との組合せ条件により ζ 層が形成される場合、($\delta_1 + \eta$)層が形成される場合、 ζ 層および($\delta_1 + \eta$)層が形成される場合、およびいずれの層も形成されない場合がある。

(2) δ_1 層はすべての浸漬条件で形成され、その厚さはほとんどSi濃度依存性を示さない。

(3) ζ 層は713 K (440℃)～753 K (480℃)において形成されるが、純鉄では合金層/鉄素地界面に平行な方向に結晶が連なった層をなすが、Fe-0.10 mass%Si合金の713 K (440℃)、733 K (460℃)浸漬においては微結晶となるなど、浸漬条件、Si濃度により形成状態が変化する。また、Fe-0.10 mass%Si合金およびFe-0.97 mass%Si合金において713 K (440℃)～753 K (480℃)の浸漬温度で形成される ζ 層は、浸漬時間が長くなるにつれてほぼ直線則にしたがって成長する。

(4) ($\delta_1 + \eta$)層は広い温度域・広いSi濃度範囲において形成され、1.0～1.15 mass%Si、773 K (500℃)～793 K (520℃)においては非常に厚く成長し、Fe-0.97 mass%Si合金の793 K (520℃)、6000 s浸漬においては7 mmにもなる。また、その成長に対する時間指数はFe-0.97 mass%Si合金の場合には1.0より大きい。

(5) Fe-Zn間の反応性は、0.10 mass%Si、713 K (440℃)～733 K (460℃)および1.0～1.15 mass%Si、773 K (500℃)～793 K (520℃)において高い。前者は、Sandelin effectと対応する。

(6) Fe-Si合金と純鉄において得られた結果を比較すると、0.10 mass%Siにおける高い反応

性はSi添加による ζ 層の高い成長に起因し、1.0～1.15 mass%Siにおける高い反応性はSi添加による $(\delta_1 + \eta)$ 層の高成長に主として起因し、753 K (480℃)までの温度において ζ 層が厚く形成されることによる高反応性が重複しており、広い温度域・広いSi濃度範囲で起る。

(7) 813 K (540℃) 浸漬以上では、Fe-Zn間反応にFe-Si合金中のSiはほとんど影響しない。

本章の参考文献

- (1) R. W. Sandelin: Wire and Wire Products, **15** (1940), 655 and 721.
- (2) H. Bablik: "Galvanizing hot dip", E. and F. N. Spon. Ltd., (1950).
- (3) H. Bablik, F. Götzl and P. Kukaczka: Sheet Metal Ind., **29** (1952), 173.
- (4) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **29** (1958), 463.
- (5) H. Bablik: "Proc. of 5th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1959), 231.
- (6) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), 405.
- (7) D. Horstmann: "Proc. of 6th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1962), 319.
- (8) 阿部恵一：金属表面技術, **14** (1963), 149.
- (9) 勝山隆善："溶融亜鉛めっき", 理工図書, (1968).
- (10) J. Sedzimir and H. Szymanke: Neue Hütte, **14** (1969), 176.
- (11) A. A. Hershman: "Proc. of 8th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- (12) D. Horstmann and F. K. Peters: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 75.
- (13) F. Götzl and L. Hansleituer: Metall., **25** (1971), 999.
- (14) H. Guttman and P. Niessen: Canadian Metallurgical Quar., **11** (1972), 609.
- (15) G. D. S. Price and J. A. Charles: JISI, **211** (1973), 871.
- (16) 大部 操, 麻川健一, 田野和広：鉄と鋼, **60** (1973), 871.
- (17) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenw., **46** (1975), 137.
- (18) P. Dreulle: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 127.
- (19) D. C. Pearce: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 32.
- (20) L. P. Devillers, H. Guttman and P. Niessen: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 48.
- (21) G. E. Ruddle, J. J. Sebisty, R. H. Packwood and K. M. Pickwick: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 5.1.
- (22) H. Guttman: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 7.1.
- (23) O. B. Sorensen and E. Maahn: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing",

- (1976), 9.1.
- (24) D. C. Pearce: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 10.1.
- (25) E. W. de Bree, P. G. M. Iping and P. J. Gellings: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 11.1.
- (26) V. Leroy, J. Pelerin, C. Emond and L. Habraken: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 13.1.
- (27) A. J. Vázquez and De la Rosa T.: *Rev. Metall.*, **12** (1976), 249.
- (28) H. J. Böttcher: *Metall.*, **32** (1978), 236.
- (29) A. J. Vázquez and J. M. Sistiaga: *Rev. Metall.*, **14** (1978), 346.
- (30) U. Heubner and F. Nilmen: *Werkst. Korrosion*, **30** (1979), 169.
- (31) U. Heubner and F. Nilmen: *Metall.*, **33** (1979), 955.
- (32) N. Dreulle, P. Dreulle and J. C. Vacher: *Metall.*, **34** (1980), 834.
- (33) S. F. Radtke: *Metall.*, **34** (1980), 865.
- (34) J. Mackowiak and N. R. Short: *International Metals Reviews*, **24** (1979), 1.
- (35) M. A. Ghoniem and A. Löhberg: *Metall.*, **26** (1972), 1026.
- (36) P. J. Gellings, G. Gierman, D. Koster and J. Kuit: *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 70.
- (37) W. Köster: *Metallurgia*, **80** (1969), 219.
- (38) J. Schramm: *Z. Metallkde.*, **29** (1937), 222.
- (39) D. Horstmann: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 86.
- (40) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: *日本金属学会誌*, **42** (1978), 136.
- (41) H. Koga, Y. Uchiyama and T. Aki: *Trans. JIM*, **20** (1979), 290.
- (42) 久松敬弘: "表面处理", *新制金属講座新版材料編*, 日本金属学会, (1973), 18.
- (43) P. J. Gellings: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 69.
- (44) V. Leroy, C. Emond, P. Cosse and L. Habraken: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 97.
- (45) 森 春雄, 今富久雄, 築地憲夫, 森田有彦: *鉄と鋼*, **67** (1981), S324.

第 6 章 Fe-Zn間反応に及ぼす鋼中の SiおよびCの相乗効果

第 6 章 Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の Si および C の相乗効果

第 1 節 本章の目的

最近では亜鉛鉄板の用途が広がるとともに強度が要求される場合には低合金高張力鋼がめっき原板として用いられている⁽¹⁾。さらに、近年鉄鋼の防錆に対する認識が高まり種々の鋼が溶融亜鉛めっきされている^{(2)~(7)}。今後さらに新しい鋼が溶融亜鉛めっきされていくと考えられるが、その際に前章で述べためっき原板がリムド鋼からキルド鋼に変換されたことによって生じた騒ぎが再現されかねない。そこで、溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる際に指針となる知見の確立が望まれる。

ところで、鋼中に存在する不純物元素あるいは合金元素が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響については多くの研究がなされているが⁽⁸⁾、2 種以上の元素が同時に存在する場合の Fe-Zn 間反応についてはほとんど研究がなされておらず、溶融亜鉛めっき作業計画を立てる際に指針となる知見は得られていない。

鋼中の第 2 元素としては 5 元素と呼ばれている C, Si, Mn, P, S を始めとして Cr, Ni など多くの元素が考えられる。これらの中で、C および Si は第 4 章および第 5 章で述べたごとく Fe-Zn 間反応に大きな影響を及ぼす。そこで、本章では種々の組合せの炭素量・けい素量を含む Fe-C-Si 3 元合金を作製して溶融亜鉛と反応させ、さらに、第 2 章～第 5 章のデータ、実用鋼についてのデータ、およびこれまでに報告されている文献^{(9)~(21)}を引用して溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる際に指針となる知見を得ることを目的とする。併せて、Fe-C および Fe-Si 2 元合金と溶融亜鉛との反応をさらに詳しく検討して、これらの結果と Fe-C-Si 3 元合金と溶融亜鉛との反応について得られた結果を比較して、鋼中に炭素およびけい素が同時に存在する場合の相乗効果について検討する。

第 2 節 実 験 方 法

2.1 供 試 料

電解鉄に所定量の炭素粉末および金属シリコンを加え、高周波真空溶解し、 $\phi 32\text{ mm}$ の金型に鑄込み種々の組合せの炭素量およびけい素を含む Fe-C 2 元合金、Fe-Si 2 元合金および Fe-C-Si 3 元合金を作製した。次いで、機械加工により一端に支持棒を通す $\phi 4\text{ mm}$ の小孔を開けた厚さ約 2 mm の円板を切り出した。この円板の表面を研磨して鏡面とし真空中で、Fe-C-Si 3 元合金および Fe-Si 合金は 1173 K (900°C) に、Fe-C 合金は A_3 線より $40\sim 50\text{ K}$ ($40\sim 50^\circ\text{C}$) 高い温度に 1 時間保持後炉冷し、再度研磨・脱脂して実験に供した。亜鉛浴には JIS 規格の最純亜鉛地金 (99.995% 以上) を使用した。

Table 6 — 1 Chemical composition of Fe-C
alloys (mass %).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S
1	0.019	<0.01	<0.01	0.003	0.005
2	0.210	<0.01			
3	0.218	<0.01	<0.01	0.004	0.005
4	0.264	<0.01			
5	0.307	<0.01			
6	0.354	<0.01			
7	0.412	<0.01			
8	0.440	<0.01			
9	0.484	<0.01			
10	0.534	<0.01			
11	0.537	<0.01	<0.01	0.003	0.005
12	0.611	<0.01			
13	0.648	<0.01			
14	0.722	<0.01	<0.01	0.003	0.004
15	0.730	<0.01			
16	0.851	<0.01			
17	1.024	<0.01	<0.01	0.006	0.005
18	1.034	<0.01	<0.01	0.004	0.005
19	1.235	<0.01	<0.01	0.005	0.005
20	1.341	<0.01	<0.01	0.006	0.004

Table 6 — 2 Chemical composition of Fe-Si
alloys (mass %).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S
21	0.001	0.07	<0.01	0.003	0.004
22	0.001	0.18	<0.01	0.003	0.004
23	0.003	0.23	<0.01	0.003	0.004
24	0.005	0.27	0.01	0.001	0.0031
25	0.006	0.31	0.01	0.001	0.0031
26	0.003	0.37	0.01	0.001	0.0033
27	0.004	0.40	0.01	0.001	0.0034
28	0.005	0.10	0.04	0.003	0.007
29	0.000	0.25	0.04	0.005	0.007
30	0.000	0.73	0.04	0.004	0.006
31	0.000	0.97	0.04	0.004	0.006
32	0.000	1.15	0.04	0.004	0.006
33	0.000	1.84	0.04	0.003	0.006
34	0.01	2.84	0.04	0.003	0.004

Table 6 - 3 - 1 Chemical composition of Fe-Si-C
alloys (mass %).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S
35	0.08	0.11	<0.01	<0.005	<0.005
36	0.09	0.14	<0.01	<0.005	<0.005
37	0.096	0.33	<0.01	0.005	0.005
38	0.15	0.19	<0.01	<0.005	<0.005
39	0.17	0.28	<0.01	<0.005	<0.005
40	0.17	0.40	<0.01	<0.005	<0.005
41	0.17	0.48	<0.01	<0.005	<0.005
42	0.42	0.26	<0.01	<0.005	<0.005
43	0.40	0.49	<0.01	<0.005	<0.005
44	0.455	0.35	<0.01	0.005	0.004
45	0.497	0.34	<0.01	0.005	0.004
46	0.507	0.15	0.04	0.006	0.004
47	0.55	0.33	<0.01	<0.005	<0.005
48	0.57	0.47	<0.01	<0.005	<0.005
49	0.115	0.17			
50	0.126	0.27			
51	0.101	0.47			
52	0.267	0.17			
53	0.246	0.30			
54	0.259	0.35			

Table 6 — 3 — 2 Chemical composition of Fe-Si-C
alloys (mass %).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S
55	0.255	0.45			
56	0.415	0.12			
57	0.13	0.17			
58	0.24	0.16			
59	0.40	0.17			
60	0.67	0.17			
61	1.32	0.42			
62	0.13	0.34	1.48	0.008	0.003
63	0.17	0.04	1.00	0.014	0.015
64	0.101	0.24	0.58	0.018	0.025
65	0.151	0.28	0.63	0.013	0.006
66	0.267	0.33	0.32	0.026	0.006
67	0.374	0.22	0.86	0.023	0.017
68	0.509	0.28	0.87	0.013	0.007
69	0.912	0.29	0.43	0.014	0.005

用いた Fe-C 2 元合金の化学分析値を Table 6-1 に示す。Mn, P, S についての分析値が示されていない鋼があるが、全ての鋼を同一方法で作製したので、Mn は 0.01mass% 以下、P および S は 0.005mass% 程度と考えられる。用いた Fe-Si 2 元合金の化学分析値を Table 6-2 に示す。Steel No. 28 ~ No. 34 は第 5 章で用いた Fe-Si 2 元合金である。用いた Fe-C-Si 3 元合金および実用鋼の化学分析値を Table 6-3 に示す。Steel No. 49 ~ No. 56 の Mn, P, S の値は分析していないが、Steel No. 35 ~ No. 48 と同一方法で作製したので、Mn は <0.01mass%, P および S は 0.005mass% の水準と考えられる。Steel No. 62 ~ No. 69 は実用鋼であり、Steel No. 64 ~ No. 67 および No. 69 は第 4 章で用いた炭素鋼である。

2.2 反 応 操 作

試料浸漬方法は、第 2 章第 2 節の実験方法で述べたとおりである。浸漬温度は 733 K (460 °C) 一定とし、浸漬時間は 600 s 一定とした。

2.3 合金層厚さおよび反応鉄量の測定方法

合金層厚さ、全反応鉄量および合金層中の鉄量の測定方法は第 2 章第 2 節の実験方法で述べたとおりである。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は前章と同様に全反応鉄量から合金層中の鉄量を差し引いて求めた。

第 3 節 実 験 結 果

3.1 合 金 層 組 織

Fe-C 2 元合金上に形成される合金層の例として Photo. 6-1 に Steel No. 5 (0.307 C) および Steel No. 17 (1.024 C) 上に形成された合金層を示す。0.2~1.34mass% C を含む鋼上に形成された合金層は、いずれの鋼においても Photo. 6-1 に示すとおり鋼素地側から Γ 層, δ_1 層および ζ 層であり、Steel No. 19 (1.235 C) および Steel No. 20 (1.341 C) を除くと合金層の形成状態はほとんど同じである。合金層中には Fe_3ZnC 粒子^{(22)~(25)} が認められ、この粒子は合金層中の炭素量が多くなるにつれて多くなり、Steel No. 14 (0.722 C) ~ Steel No. 20 (1.341 C) では Photo. 6-1(b) に示すごとく合金層全面に認められる。Steel No. 19 (1.235 C) および Steel No. 20 (1.341 C) の場合には、合金層/鋼素地界面に小突起が認められ、この突起近傍に形成された ζ 層は他の部分に比して大きく、扇状に形成される。

Fe-Si 2 元合金上に形成された合金層を Photo. 6-2 に示す。0.1mass% 程度のけい素を含む場合に形成される合金層は、Photo. 6-2(a) に示した Steel No. 21 (0.07 Si) と同じで、鋼

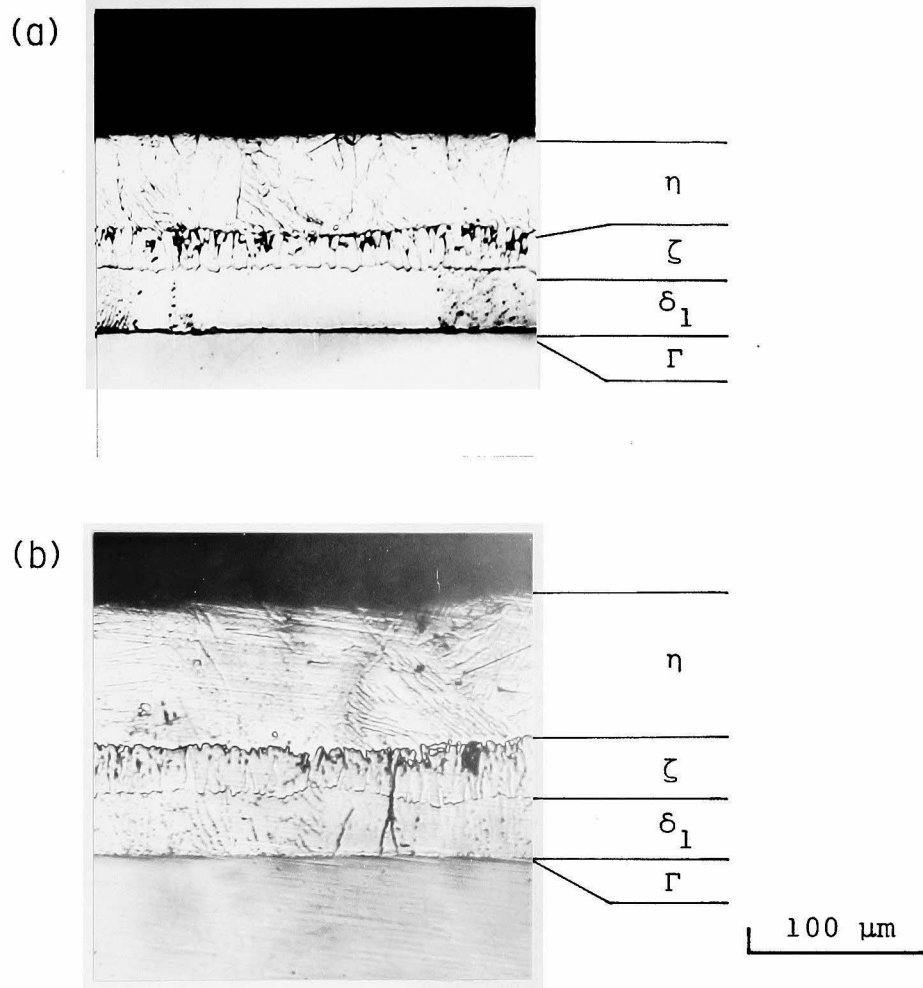


Photo. 6 — 1 Structures of the alloy layer formed on (a) Steel No. 5 (0.307 C) and (b) Steel No. 17 (1.024 C) immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

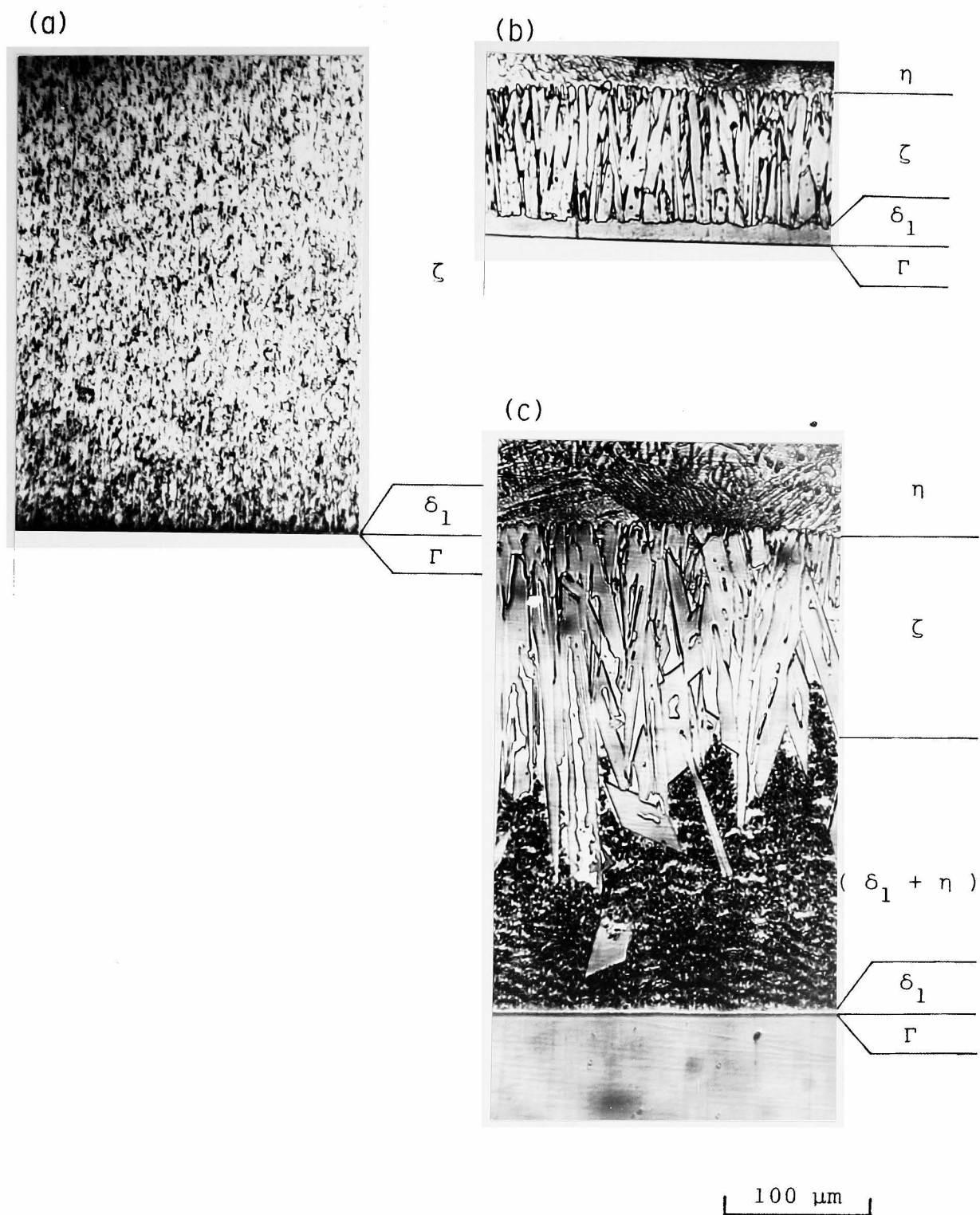


Photo. 6 - 2

Structures of the alloy layer formed on (a) Steel No. 21 (0.07 Si), (b) Steel No. 24 (0.27 Si), and (c) Steel No. 26 (0.37 Si) immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

素地側より Γ 層、 δ_1 層および ζ 層よりなり、 ζ 層は小結晶よりなり、非常に厚く成長する。けい素が増し0.18mass% (Steel No. 2 2) になると ζ 層は柱状となり、 ζ 層と δ_1 層との間に部分的に($\delta_1 + \eta$)が形成される。また、 ζ 層の成長は0.1mass%Siに比べると小さくなるが、純鉄と比較するとかなり大きい。Steel No. 2 3 (0.2 3 Si) および Steel No. 2 4 (0.2 7 Si) においては Photo. 6-2(b)に示すとおりの δ_1 層が厚くなり、その上に柱状の ζ 層が形成され、 ζ 層の厚さは薄くなる。さらにけい素量が増加して0.3mass% 以上になると、Photo. 6-2(c)の Steel No. 2 6 (0.3 7 Si) 上に形成された合金層に示すごとく、 ζ 層と δ_1 層との間に($\delta_1 + \eta$)層が形成され、 δ_1 層が薄くなる。また、細長い柱状の ζ 結晶の間には η 相が認められる。 $(\delta_1 + \eta)$ 層はけい素量が多いほど厚い。

Fe-C-Si 3元合金上に形成される合金層は、炭素量・けい素量の組合せにより異なる。Photo. 6-3 ~ Photo. 6-8に種々の炭素量・けい素量の組合せにおいて形成された合金層を示す。Steel No. 3 5 (0.0 8 C, 0.1 1 Si)あるいはSteel No. 3 6 (0.0 9 C, 0.1 4 Si)においては Photo. 6-3に示すごとく0.1mass%Siを含むFe-Si合金と同様の合金層が形成される。炭素量・けい素量がこれら両鋼と僅かに異なるSteel No. 3 8 (0.1 5 C, 0.1 9 Si), Steel No. 4 9 (0.1 1 5 C, 0.1 7 Si), Steel No. 5 7 (0.1 3 C, 0.1 7 Si)およびSteel No. 6 3 (0.1 7 C, 0.0 4 Si)においては Photo. 6-4に示すようなPhoto. 6-2(b)と類似の合金層が形成される。けい素量が0.17mass%程度で炭素量が増加すると、合金層中に Fe_3ZnC 粒子が増加し、 ζ 層が厚くなるが、合金層の形成状態はPhoto. 6-4と同じである。一例としてSteel No. 5 9 (0.4 0 C, 0.1 7 Si)上に形成された合金層をPhoto. 6-5に示す。炭素量が0.1~0.2mass%で、けい素量が増すと、合金層はPhoto. 6-2に示すFe-Si合金と同様の組織変化を示すが、0.4mass%Si以上のけい素含有量では ζ 相が柱状から再び小結晶となる。鋼素地に近い ζ 結晶は方向性がないが、合金層表面近傍の ζ 結晶は合金層/鋼素地界面に垂直な方向へ僅かながら配向している。この合金層の一例としてSteel No. 5 1 (0.1 0 1 C, 0.4 7 Si)上に形成された合金層をPhoto. 6-6に示す。けい素量が0.33mass%以上のFe-C-Si 3元合金およびSteel No. 6 8 (0.5 0 9 C, 0.2 8 Si)においては、Photo. 6-6と同様の合金層が形成される。これらの代表例としてPhoto. 6-7およびPhoto. 6-8にSteel No. 6 6 (0.2 6 7 C, 0.3 3 Si)およびSteel No. 4 3 (0.4 0 C, 0.4 9 Si)上に形成された合金層を示す。

3.2 合金層厚さ

Fe-C 2元合金上に形成された合金層の厚さと合金中の炭素量との関係を Fig. 6-1に示す。全合金層厚さは、純鉄において僅かに薄い、0.2~0.7mass%Cの範囲では50数 μm と一定であり、1.0mass%C以上では僅かに厚くなる。 ζ 層厚さは純鉄において僅かに厚くなる

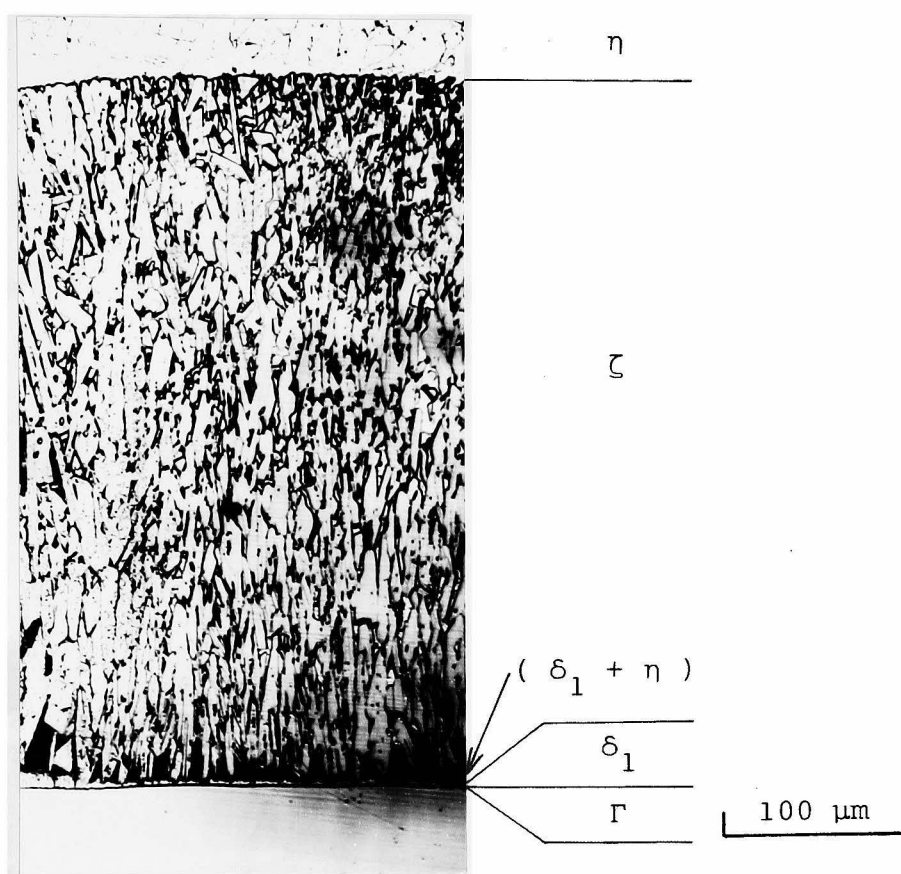


Photo. 6 — 3

Structure of the alloy layer formed on Steel
No. 36 (0.09 C, 0.14 Si) immersed into the
zinc bath at 733 K for 600 s.

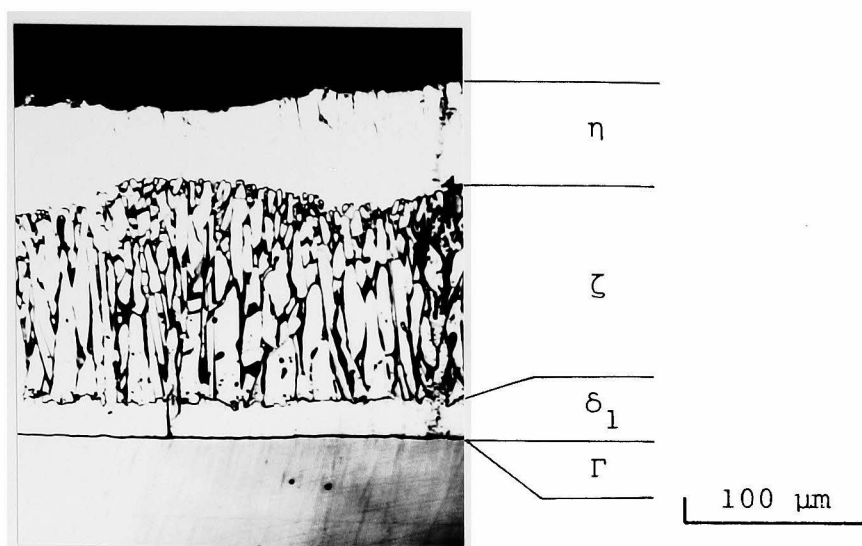


Photo. 6 — 4 Structure of the alloy layer formed on Steel No. 57 (0.13 C, 0.17 Si) immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

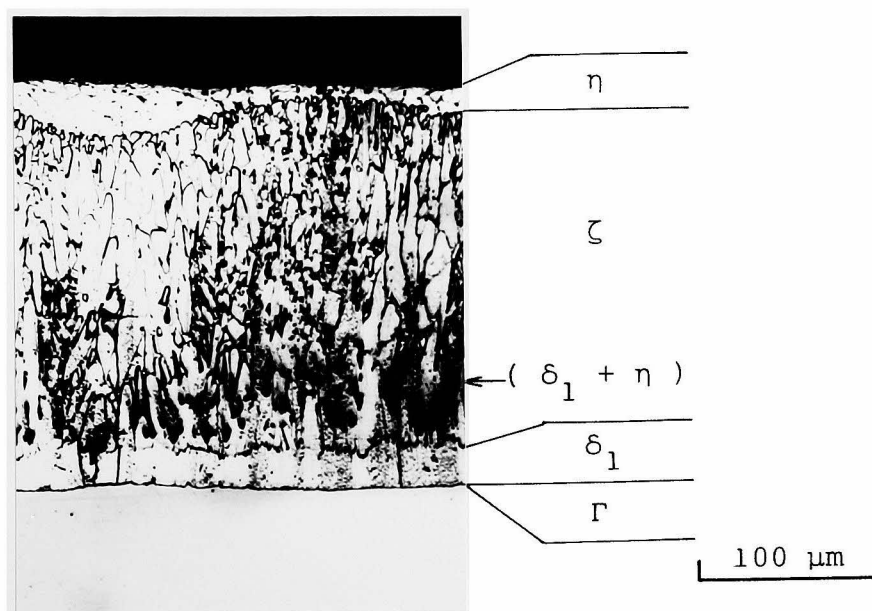


Photo. 6 — 5 Structure of the alloy layer formed on Steel No. 59 (0.40 C, 0.17 Si) immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s.

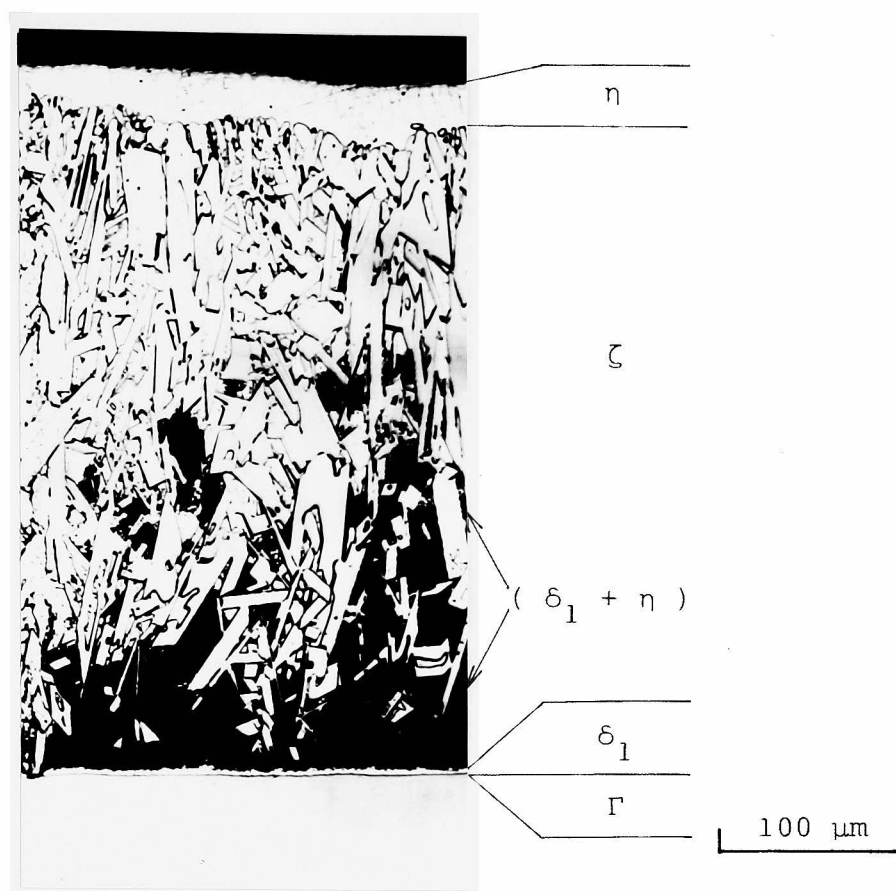


Photo. 6 — 6 Structure of the alloy layer formed on Steel
No. 51 (0.101 C, 0.47 Si) immersed into the
zinc bath at 733 K for 600 s.

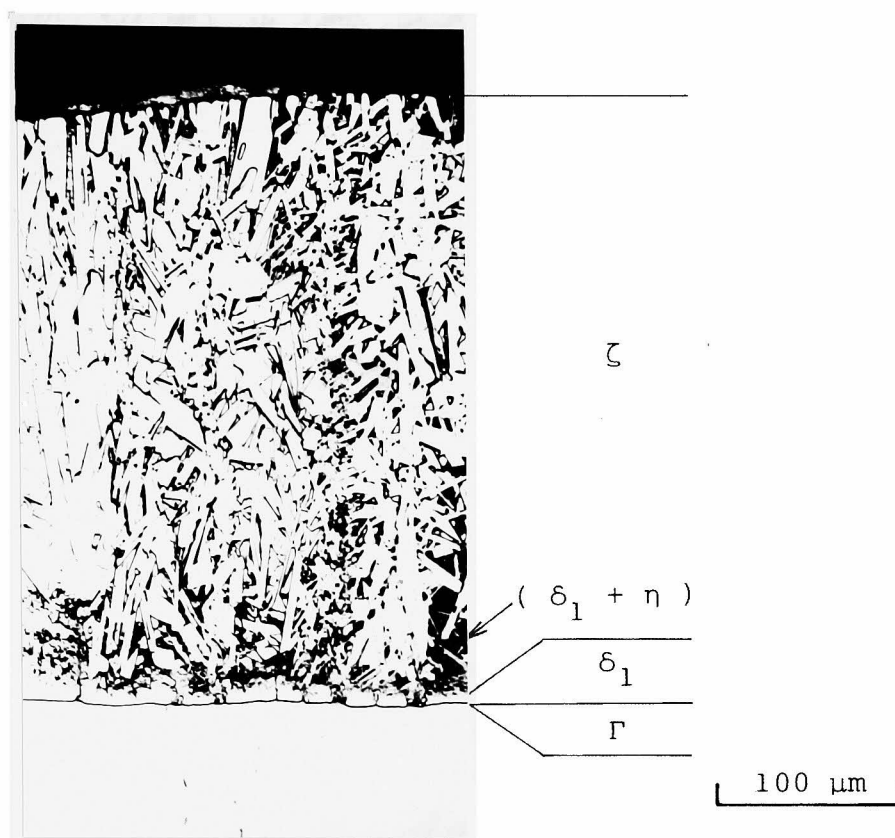


Photo. 6 — 7 Structure of the alloy layer formed on Steel
No. 66 (0.267 C, 0.33 Si) immersed into the
zinc bath at 733 K for 600 s.

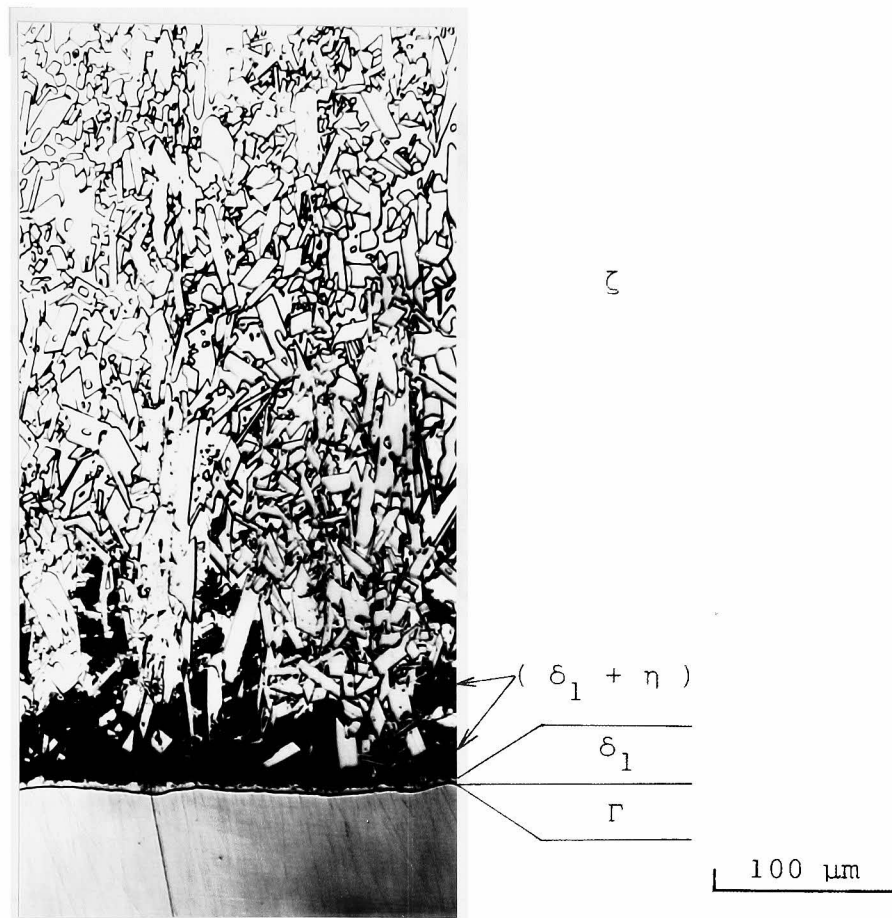


Photo. 6 — 8 Structure of the alloy layer formed on Steel
No. 43 (0.40 C, 0.49 Si) immersed into the
zinc bath at 733 K for 600 s.

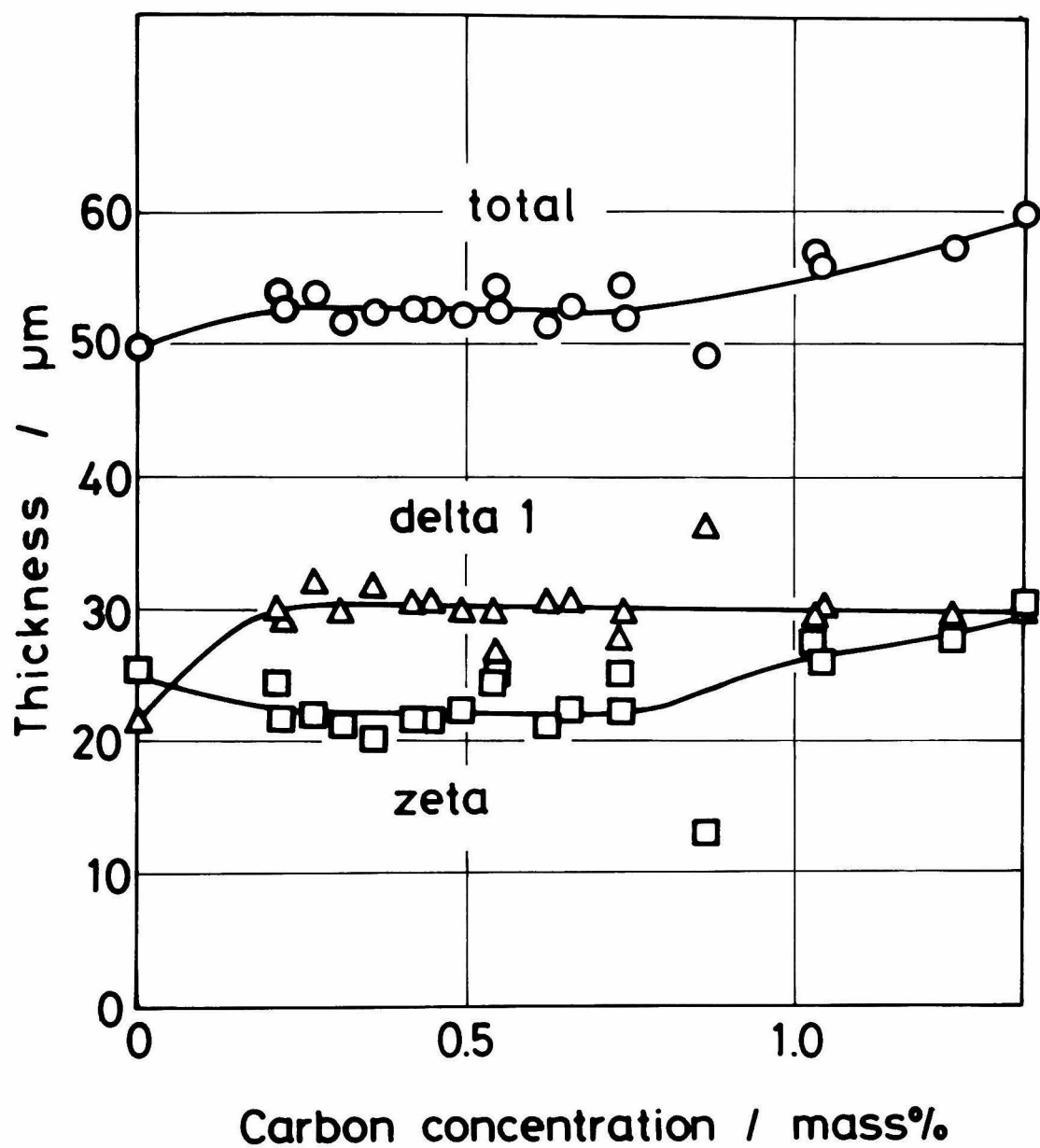


Fig. 6 - 1 Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-C alloys immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and carbon concentration (mass %).

が、0.2~0.7mass%Cの範囲では全合金層厚さと同様に一定であり、1.0mass%C以上では僅かに厚くなる。 δ_1 層厚さは純鉄で薄く、炭素鋼では約30 μm と厚くなり、1.34mass%まではほぼ一定厚さを示す。3つのけい素濃度範囲について各合金層厚さの炭素濃度依存性を Fig. 6-2 ~ Fig. 6-4 に示す。Fig. 6-2 より、0.15~0.17mass% のけい素を含む場合の全合金層厚さおよび ζ 層厚さは炭素を含まない場合が最も厚く、0.1mass%C を含むと薄くなる。さらに炭素量が増すと、炭素量の増加とともに全合金層厚さ・ ζ 層厚さともに厚くなる。これに反して、 δ_1 層厚さは炭素を含まない場合には10 μm 以下と薄いが、炭素が含まれると厚くなり、炭素量が増しても約25 μm 程度と一定である。Fig. 6-3 より、0.27~0.30mass% のけい素を含む場合の全合金層厚さおよび ζ 層厚さは炭素を含まない場合が一番薄く、炭素を含むと厚くなり、0.4mass% 以上を含むとさらに厚くなる。 δ_1 層厚さは全ての炭素濃度範囲において約16 μm とほぼ一定である。また、このけい素濃度範囲においてはいくつかの鋼種で $(\delta_1 + \eta)$ が形成される。実用鋼 Steel No. 65 (0.151C, 0.28Si) の場合には Fe-C-Si 3 元合金より厚い合金層が形成される。Fig. 6-4 より、けい素を0.45~0.49mass% 含む場合、全合金層厚さおよび ζ 層厚さは炭素量が増加するにつれて厚くなり、逆に $(\delta_1 + \eta)$ 混合層は薄くなる。また、 δ_1 層は5 μm 程度と薄く、その厚さは炭素濃度に依存しない。

Fe-Si 2 元合金上に形成された合金層の厚さと合金中のけい素濃度との関係を Fig. 6-5 に示す。全合金層厚さはけい素が含まれると急激に厚くなり、0.1mass%Siにするどいピークを示したのち0.25mass%Siまで低下し、さらにけい素量が増すと0.4mass%Siまで再び急激に増加し、その後は一度増加がゆるやかになったのち1.0~1.15mass%Si付近に第2のピークを示して減少する。 ζ 層厚さは、0.3mass%Si付近までは全合金層厚さと同じけい素濃度依存性を示し、さらにけい素が多くなるとほぼ150 μm 程度の一定厚さとなる。 $(\delta_1 + \eta)$ 混合層は、0.18mass%Si付近より出現し、0.3mass%Si付近から急激に厚くなり、1.0~1.15mass%Si付近にピークを示したのち低下する。 δ_1 層厚さは純鉄および0.25mass%Si付近において厚くなるが、他の合金層と比較するとけい素濃度依存性は大きくない。0.08~0.17mass%の炭素を含む鋼における各合金層厚さのけい素濃度依存性を Fig. 6-6 に示す。いずれの合金層も Fig. 6-5 に示した Fe-Si 2 元合金の場合と同じけい素濃度依存性を示す。0.24~0.27mass%C および0.37~0.51mass%Cの炭素濃度範囲においては、低けい素についてのデータはないが、0.15~0.50mass%Siの範囲における各合金層のけい素濃度依存性は Fig. 6-6 と同じである。

以上述べた合金層厚さの炭素濃度依存性・けい素濃度依存性を参考にして0~0.6mass%C, 0~0.6mass%Siの範囲における全合金層厚さ、 ζ 層厚さおよび $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さの等厚さ線図を描き Fig. 6-7 ~ Fig. 6-9 に示す。全合金層厚さは、Fig. 6-7 より0.1mass%Siで厚く、0.2~0.3mass%Siでは薄くなるが、高炭素・高けい素において厚くなる。0.2mass%C, 0.1mass%Si付近に鞍部が存在する。 ζ 層厚さは、Fig. 6-8 より0.3mass%Siまでは全合金層厚

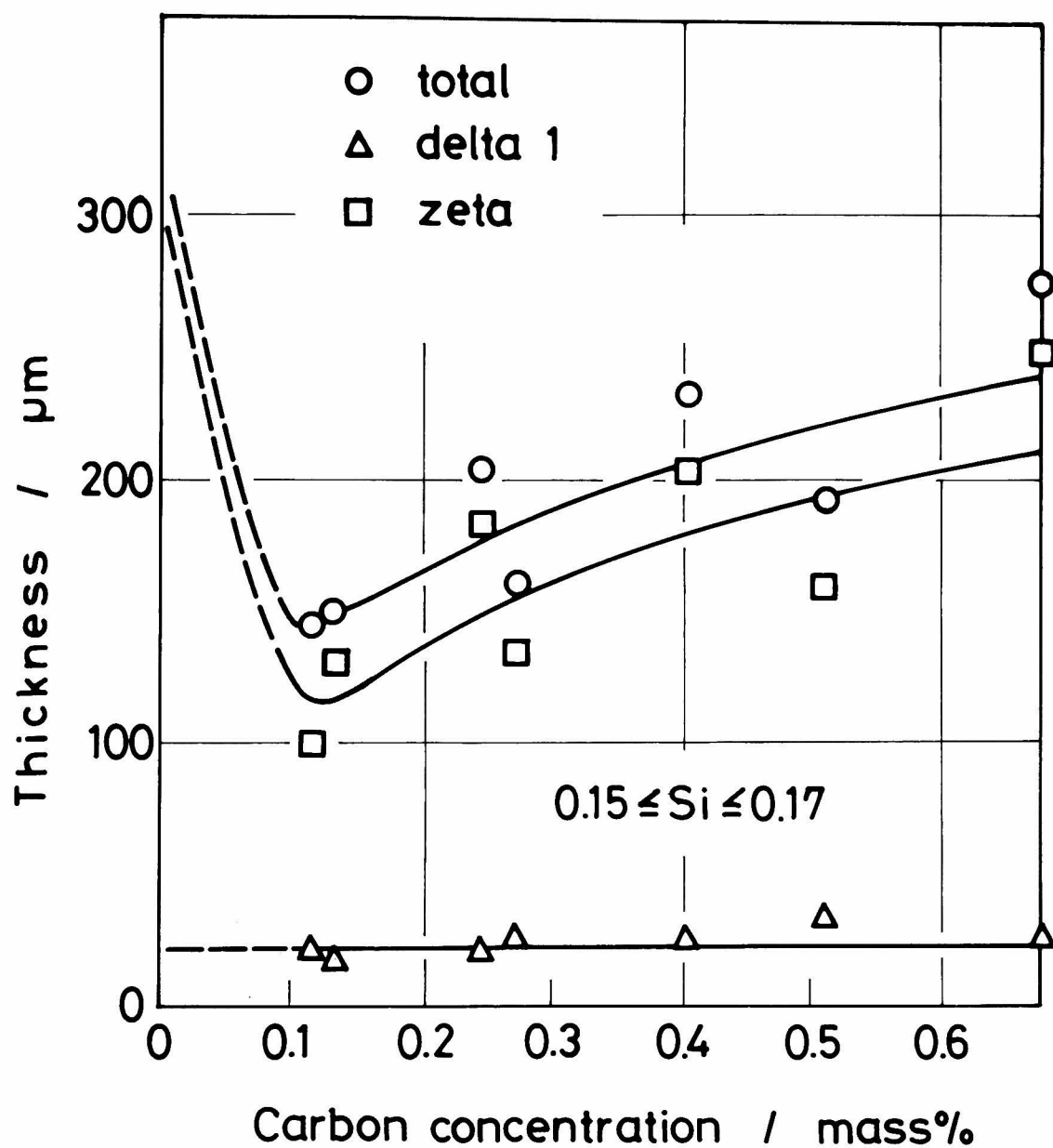


Fig. 6 - 2

Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-C-Si alloys with 0.15~0.17 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and carbon concentration (mass %).

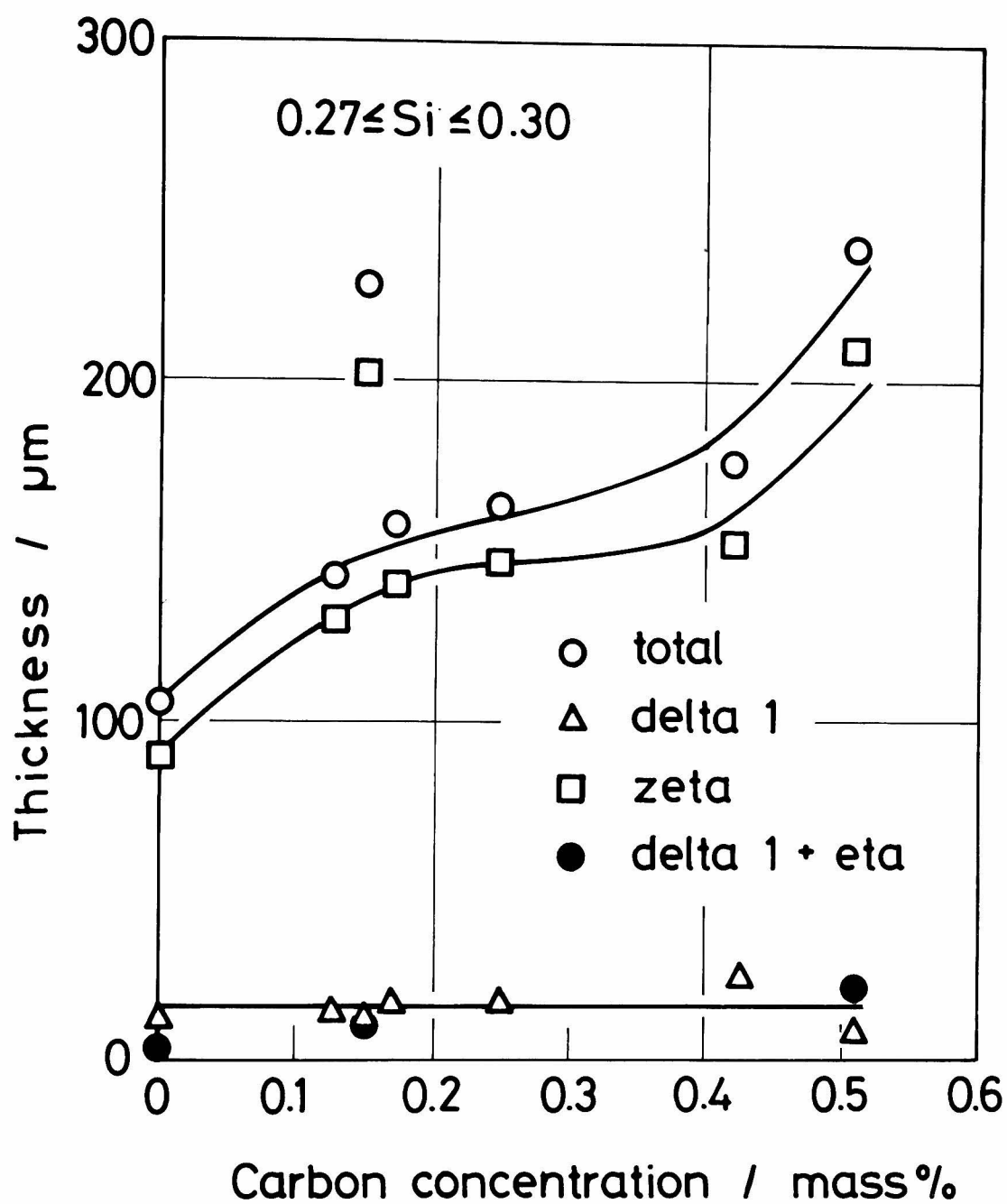


Fig. 6 - 3

Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-C-Si alloys with 0.27~0.30 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and carbon concentration (mass %).

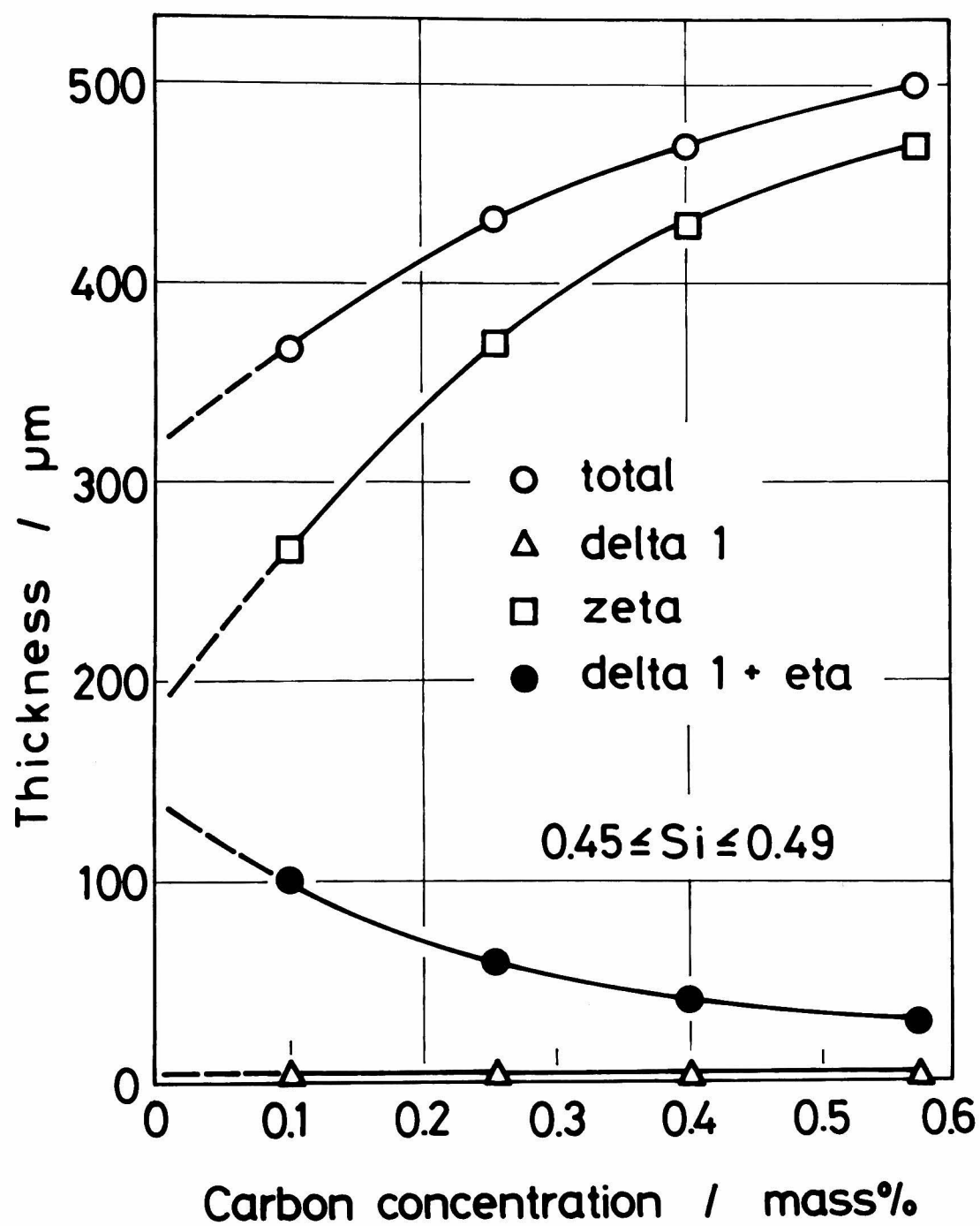


Fig. 6 - 4 Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-C-Si alloys with 0.45~0.49 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and carbon concentration (mass %).

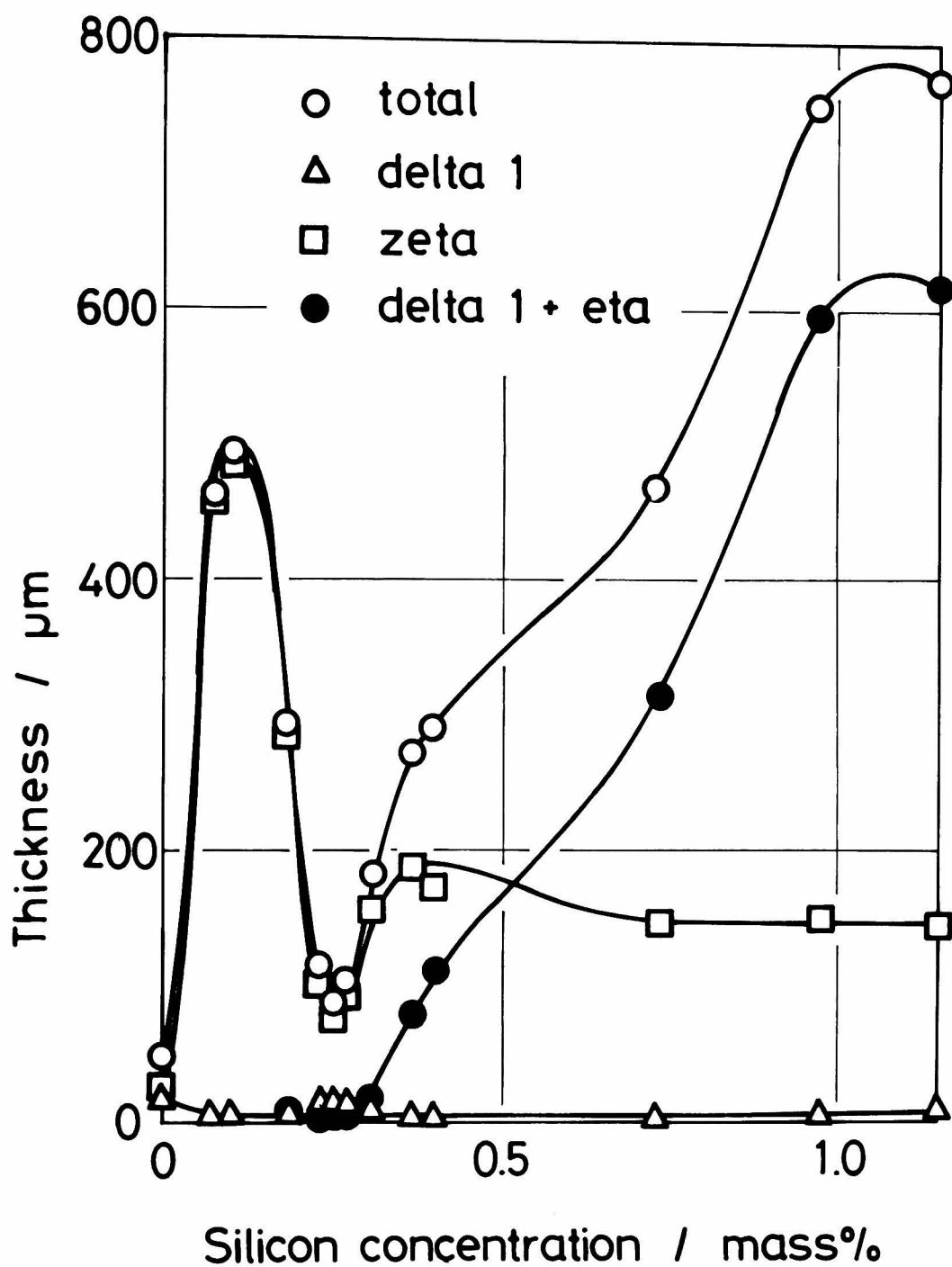


Fig. 6 - 5 Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-Si alloys immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and silicon concentration (mass %).

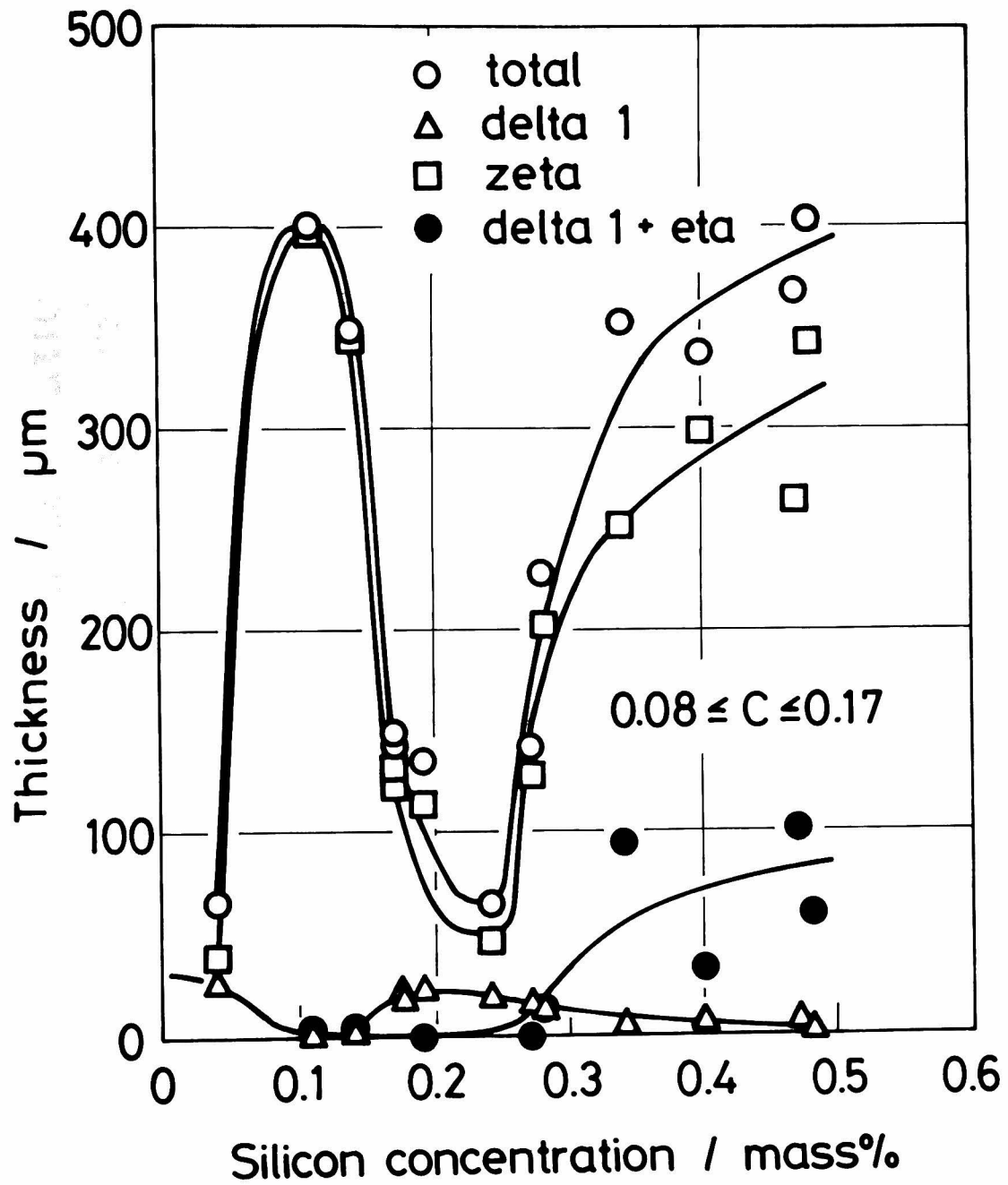


Fig. 6 — 6

Relation between the thickness of the alloy layer formed on Fe-C-Si alloys with 0.08~0.17 mass % C immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (μm) and silicon concentration (mass %).

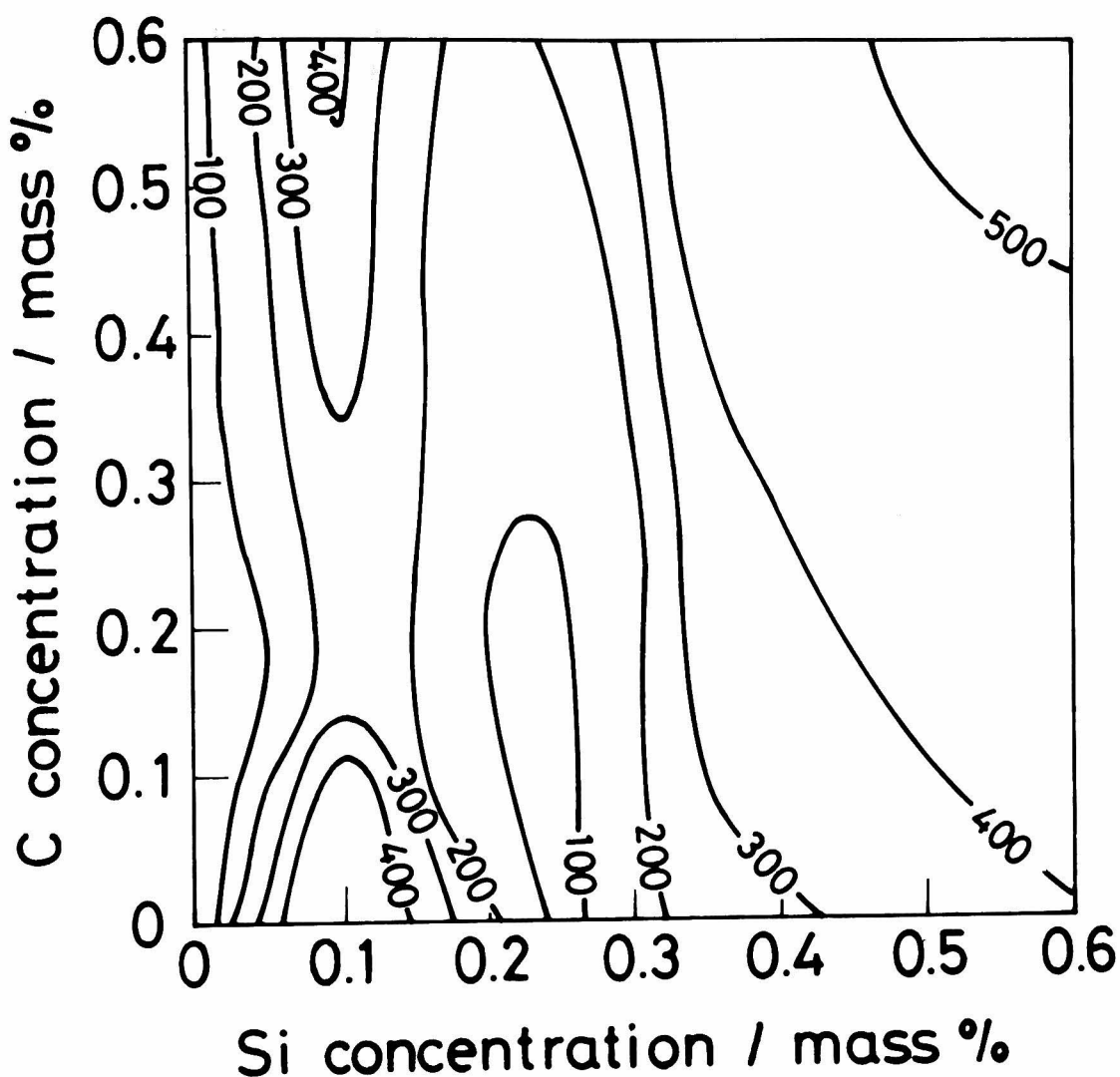


Fig. 6-7 Isopleth map of the total thickness of the alloy layer (μm) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

さと同じ炭素濃度・けい素濃度依存性を示すが、0.4 mass % Si 以上の高いけい素濃度においては大きな炭素濃度依存性を示す。 $(\delta_1 + \eta)$ 層は Fig. 6-9 の点線より右側の約 0.3 mass % Si 以上において形成され、低炭素・高いけい素において厚い層が形成される。

3.3 反 応 鉄 量

Fe-C 2 元合金における各反応鉄量の合金中の炭素濃度依存性を Fig. 6-10 に示す。●印は他の文献より引用した全反応鉄量の値を示す。全反応鉄量および合金層中の鉄量は純鉄が僅かに低く、炭素を含むと高くなり 0.2~0.7 mass % の炭素濃度範囲ではほぼ一定で、1.0 mass % C

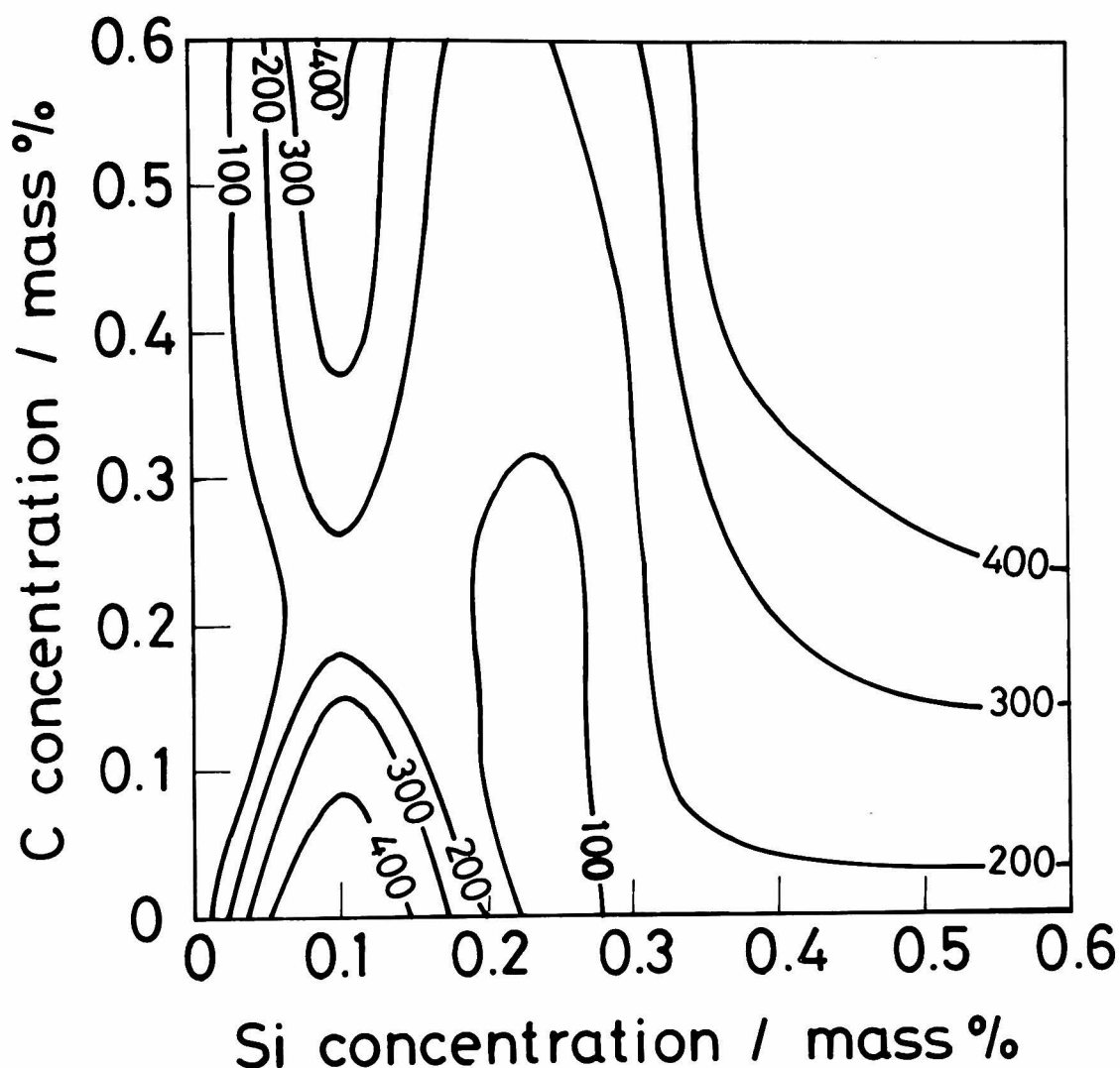


Fig. 6-8 Isopleth map of the thickness of the zeta layer (μm) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

以上では大きくなる。亜鉛浴中に溶出した鉄量は純鉄から 0.7 mass % C までの範囲ではほぼ同じ値で 1.0 mass % C 以上で低下する。0.15~0.17 mass %, 0.27~0.30 mass %, および 0.45~0.49 mass % のけい素濃度範囲における各反応鉄量の合金中の炭素濃度依存性を Fig. 6-11~ Fig. 6-13 に示す。Fig. 6-11 より, 0.15~0.17 mass % Si においては全反応鉄量および合金層中の鉄量は 0.1 mass % C から炭素量の増加とともに増加する。これに反して, 溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は約 $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ と合金中の炭素量が変化してもほぼ一定の値を示す。Fig. 6-12 より, 0.27~0.30 mass % Si 範囲における全反応鉄量および合金層中の鉄量は約 0.4 mass % C 以上において急激に増加する。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は, Steel No. 65 (0.151 C, 0.28 Si)

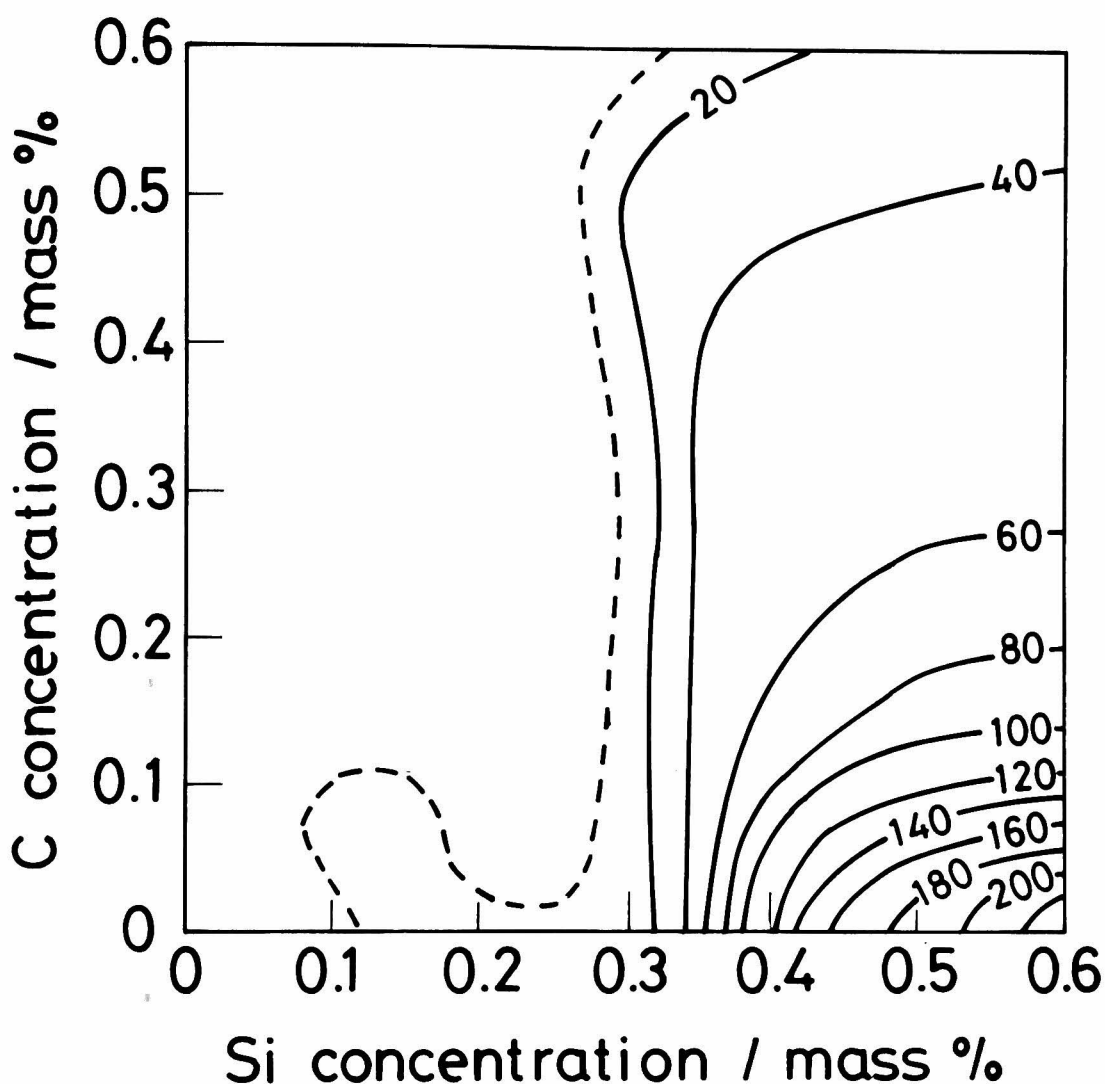


Fig. 6-9 Isopleth map of the thickness of the ($\delta + \eta$) layer (μm) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

を除くと 0.15~0.17 mass % Si の場合と同様に $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 前後とほぼ一定値をとる。Fig. 6-13 より、0.45~0.49 mass % Si における全反応鉄量および合金層中の鉄量は試料中の炭素量が増加するにつれて大きくなる。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は $20\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 前後と多くなるが、他のけい素濃度範囲と同様にほぼ一定値をとる。

Fe-Si 2 元合金における各反応鉄量のけい素濃度依存性を Fig. 6-14 に示す。全反応鉄量および合金層中の鉄量は合金中にけい素が含まれると急激に増加し、0.1 mass % Si にピークを示したのち急激に減少し、0.25 mass % Si 以上になると再び急激に上昇し、0.4 mass % Si 以上ではゆるやかに増加して 1.0~1.15 mass % Si 付近にピークを示したのち低下する。溶融亜鉛中へ溶

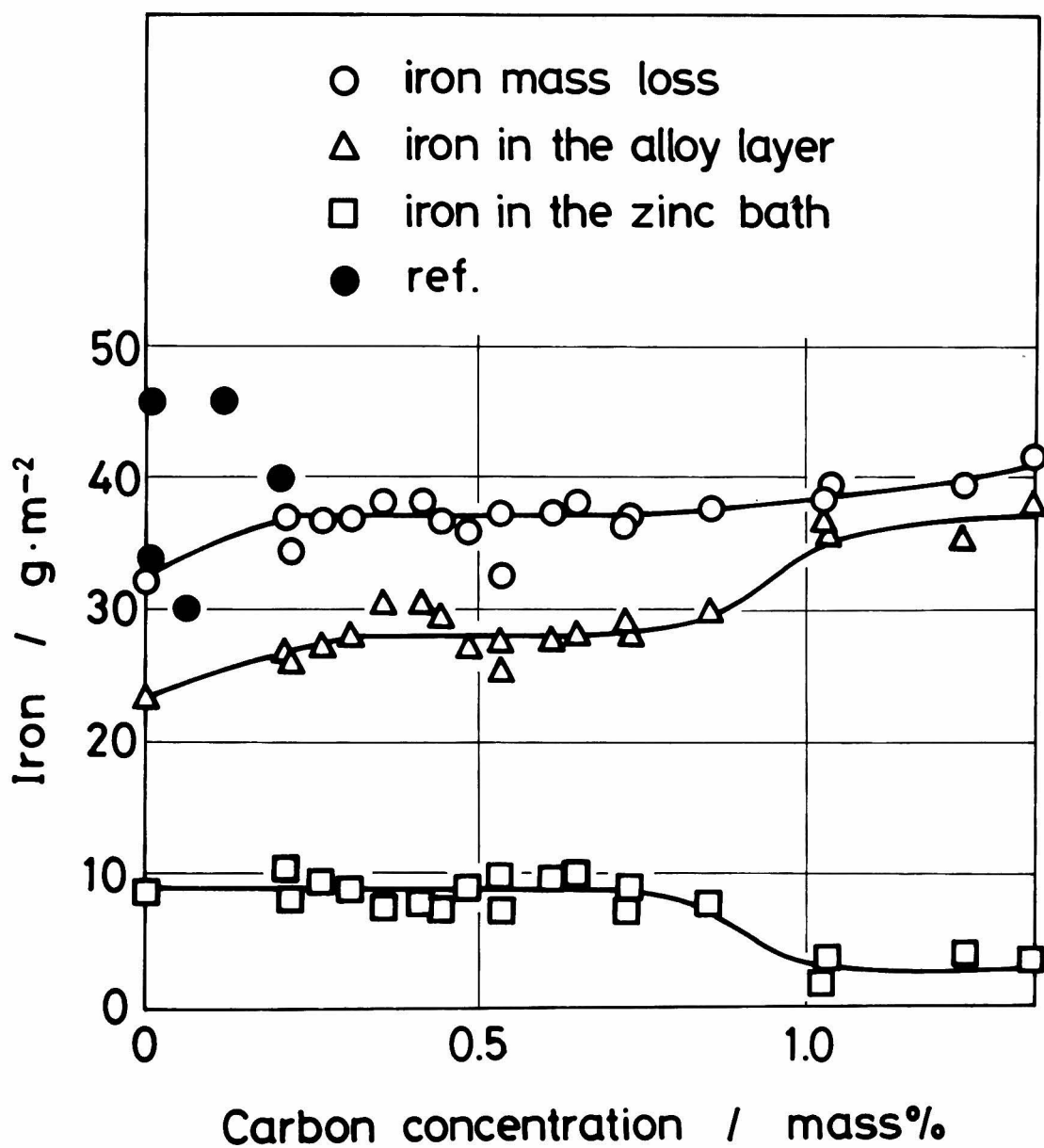


Fig. 6-10 Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-C alloys immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (g·m⁻²) and carbon concentration (mass %).

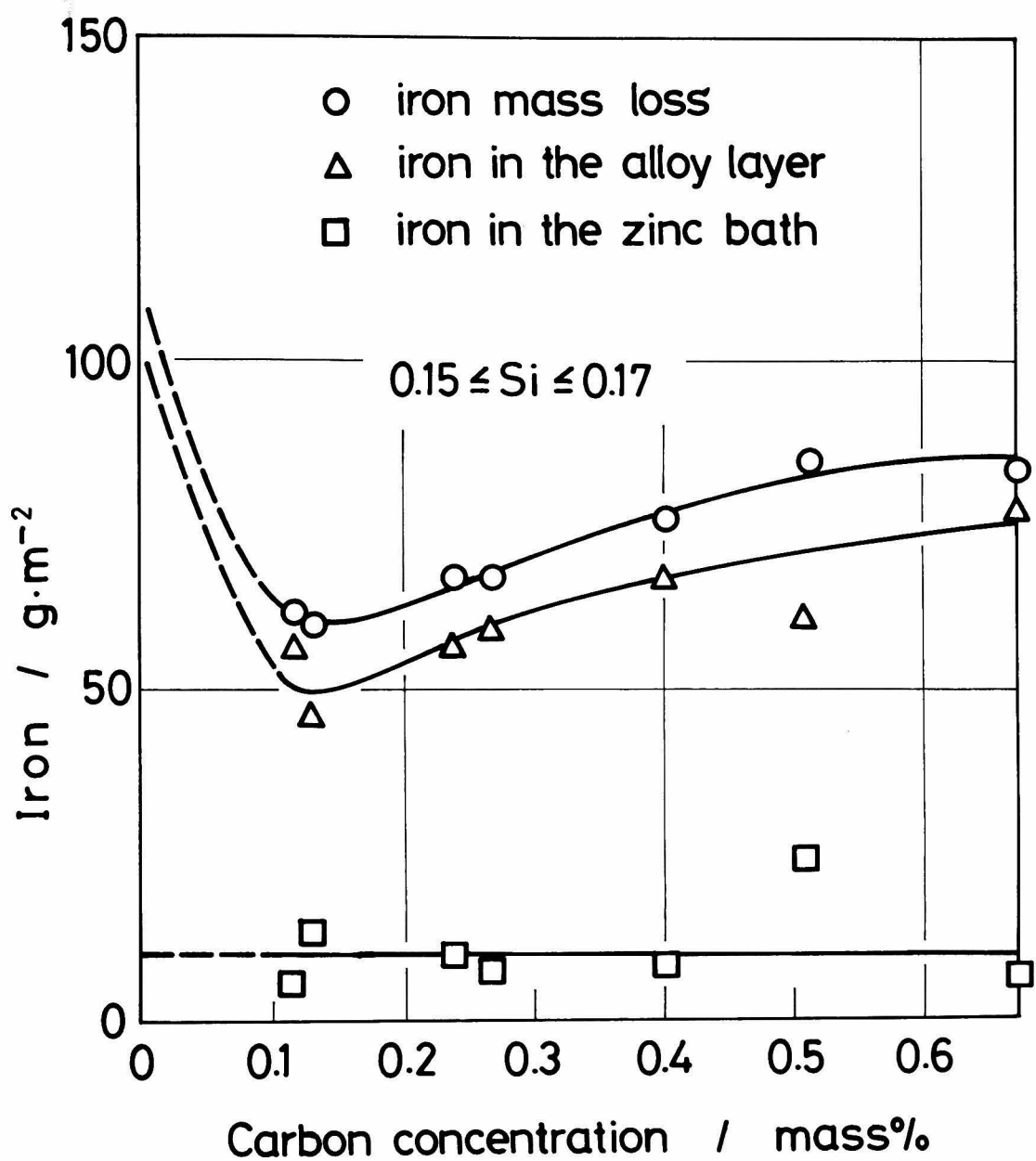


Fig. 6 —11 Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-C-Si alloys with 0.15~0.17 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (g·m⁻²) and carbon concentration (mass %).

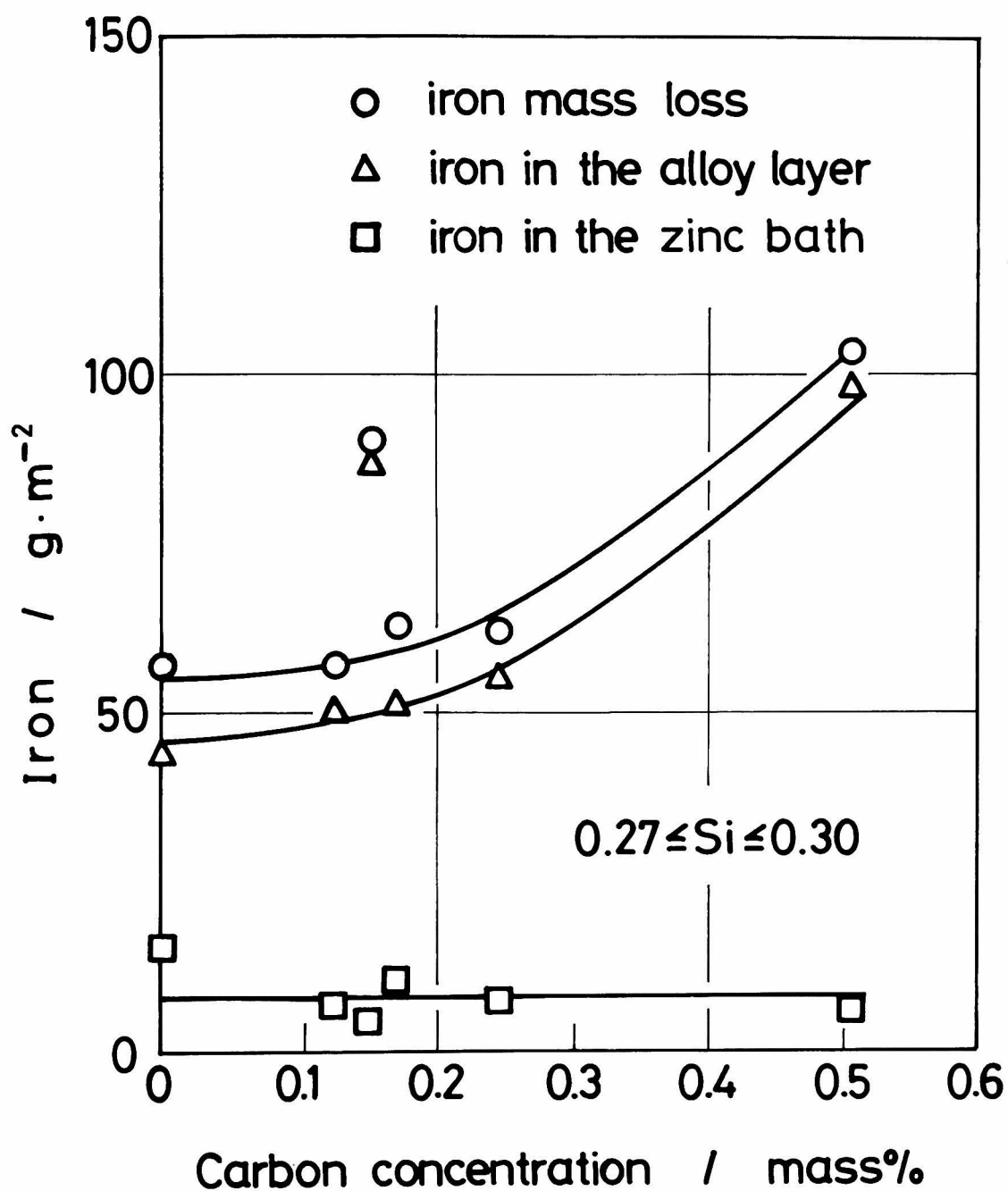


Fig. 6 —12 Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-C-Si alloys with 0.27~0.30 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s (g·m⁻²) and carbon concentration (mass %).

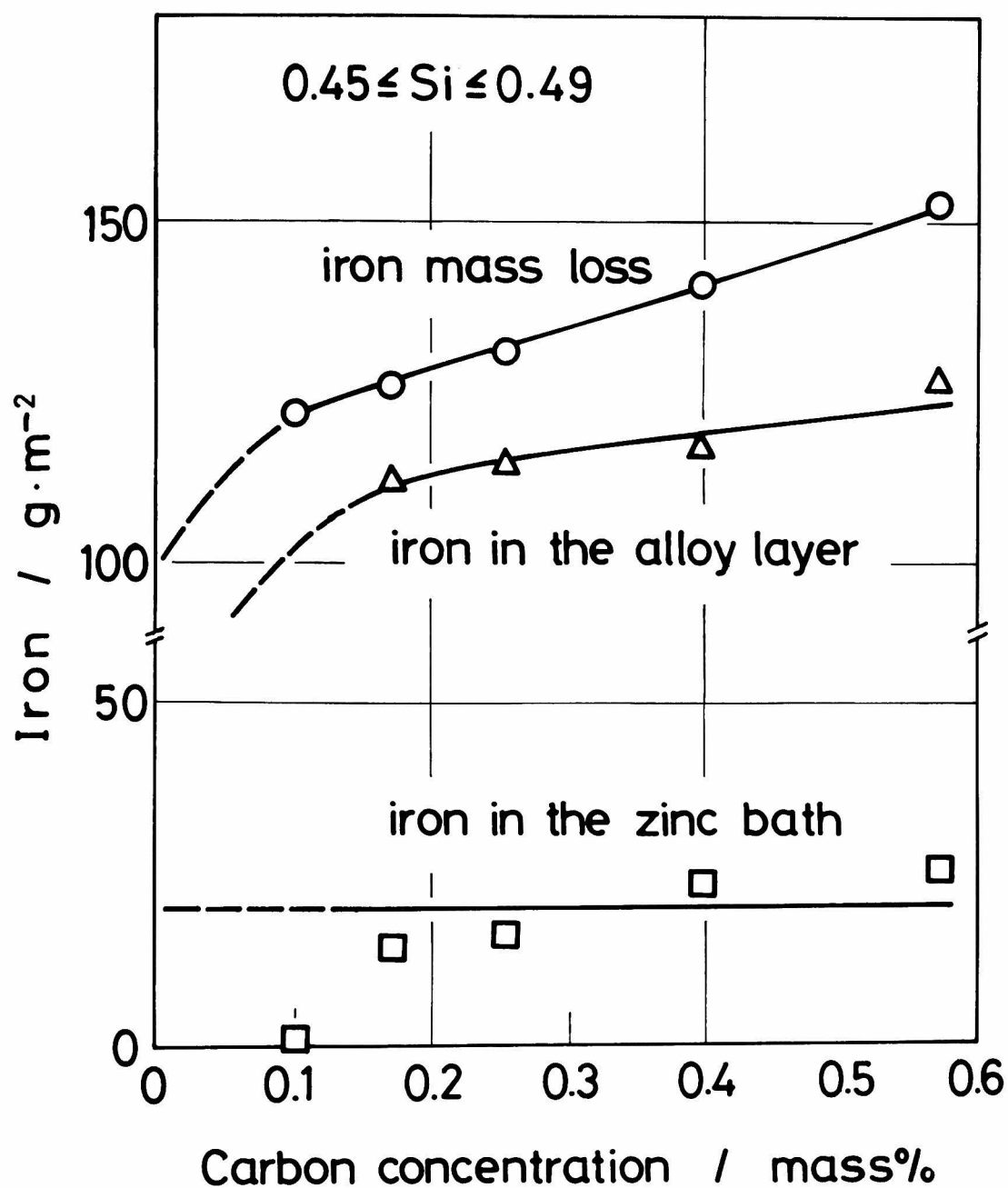


Fig. 6 -13 Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-C-Si alloys with 0.45~0.49 mass % Si immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) and carbon concentration (mass %).

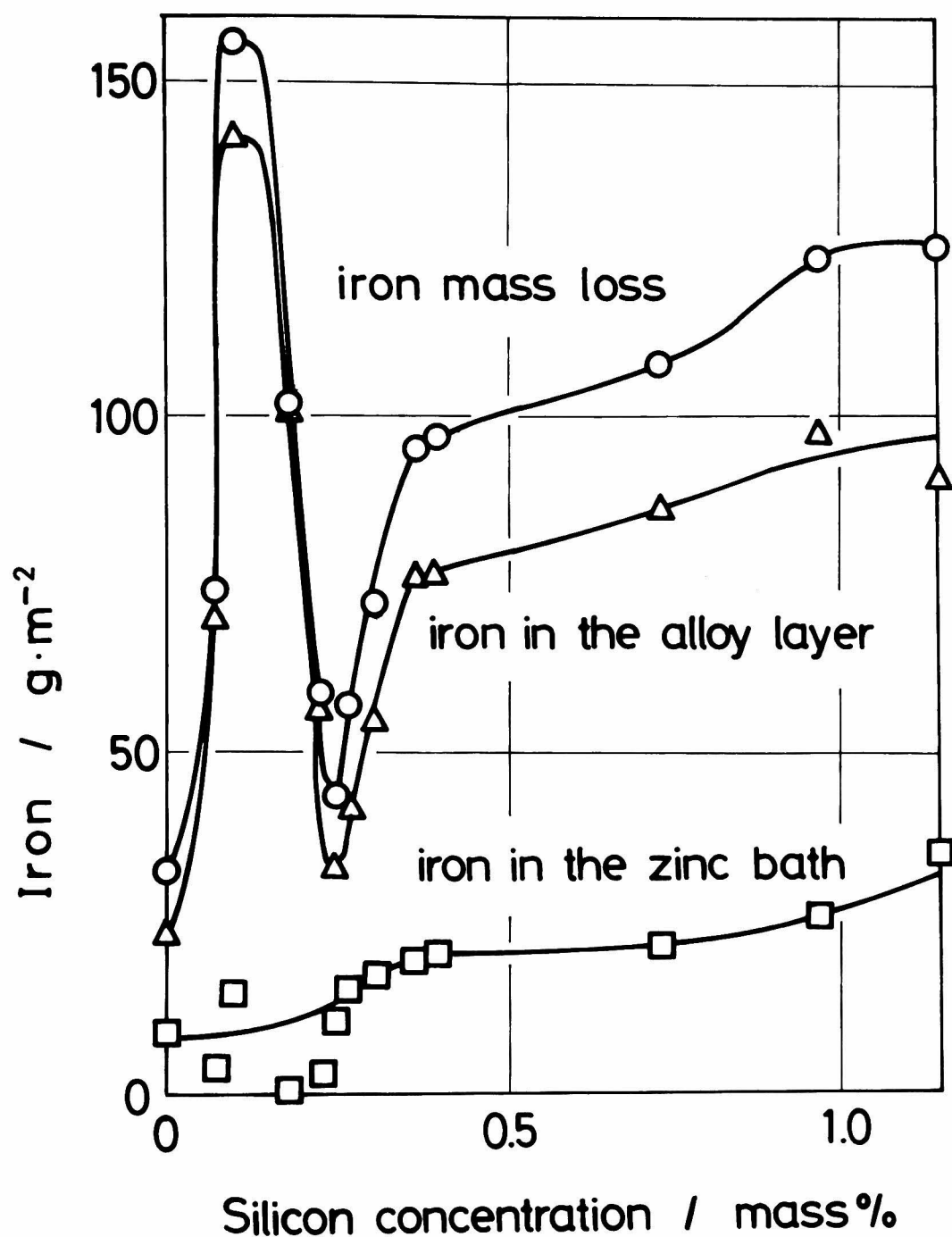


Fig. 6 —14

Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-Si alloys immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and silicon concentration (mass %).

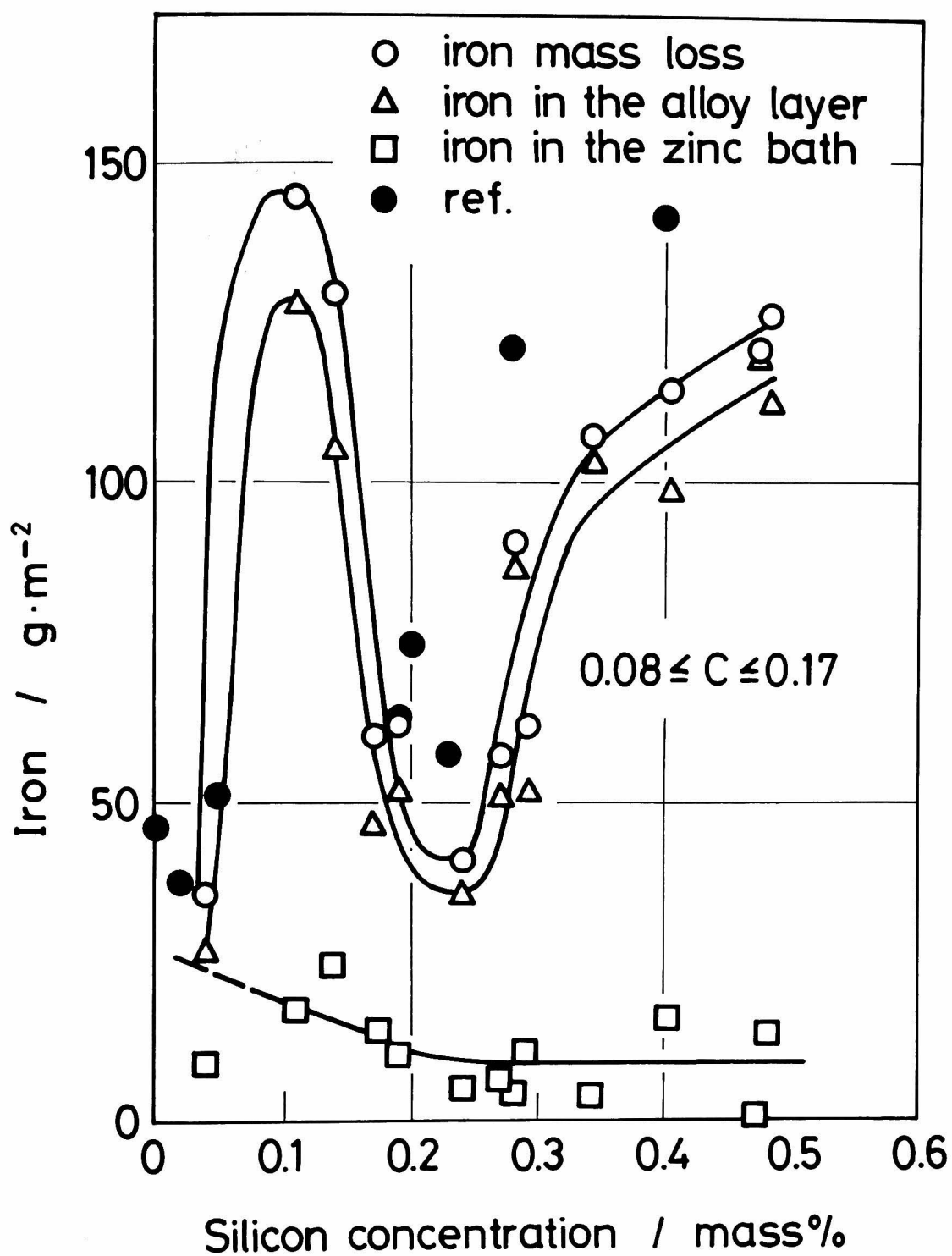


Fig. 6 — 15

Relation between the quantities of iron reacted with zinc of Fe-C-Si alloys with 0.08~0.17 mass % C immersed into the zinc bath at 733 K for 600 s ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and silicon concentration (mass %).

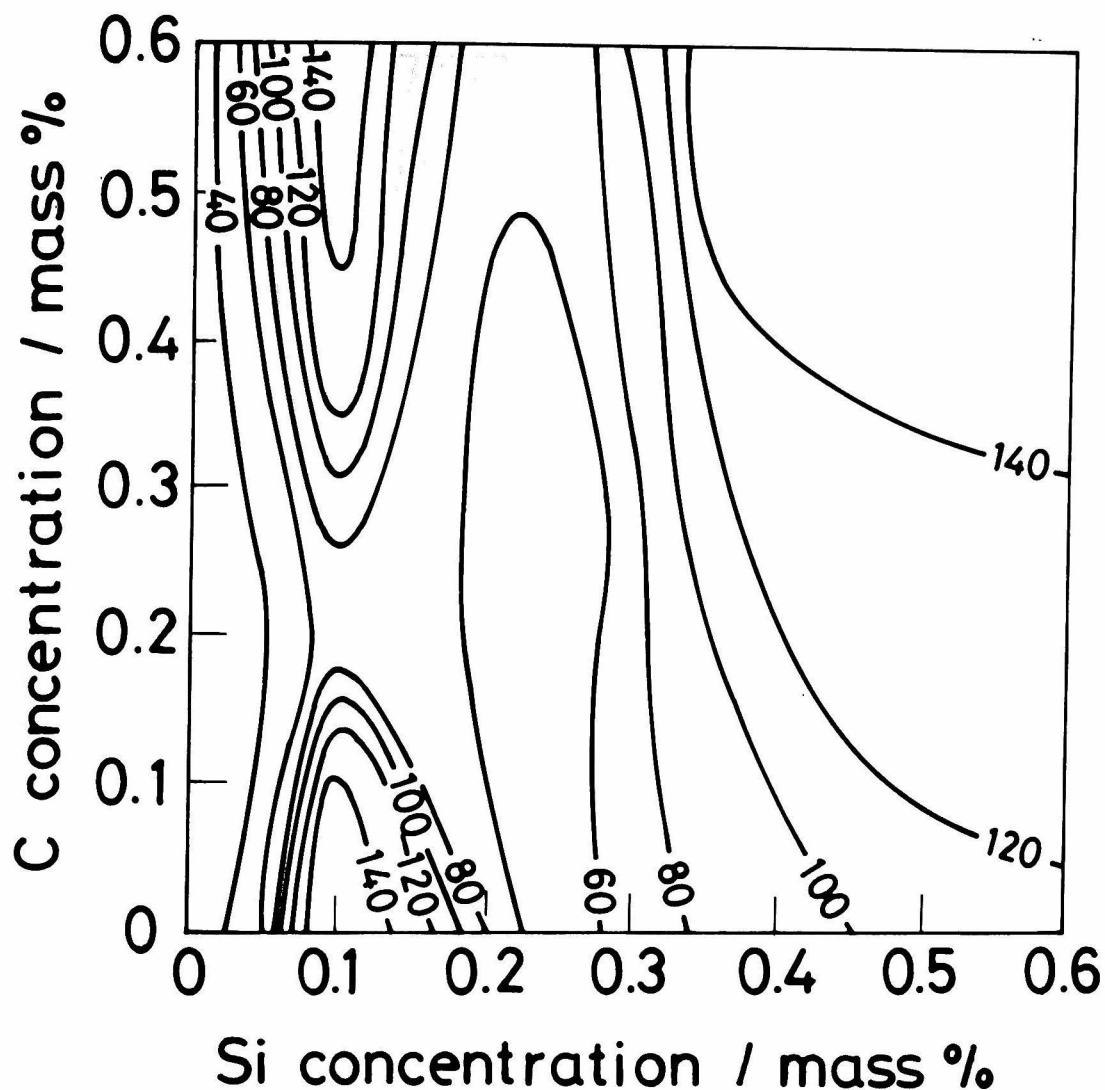


Fig. 6-16 Isopleth map of iron mass loss ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

出した鉄量は 0.1 mass % Si 付近ではバラツキがあるもののけい素量が増加するにつれて大きくなり、1.15 mass % Si 付近にピークを示したのち低下する。0.08~0.17 mass % の炭素を含む鋼における各反応鉄量とけい素濃度との関係を Fig. 6-15 に示す。●印は文献から引用した全反応鉄量の値を示す。全反応鉄量および合金層中の鉄量は、Fig. 6-14 に示した Fe-Si 2 元合金とはほぼ同じけい素濃度依存性を示す。熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は 0.1 mass % 前後のけい素濃度でバラツキが認められるが、ほぼ一定の値をとる。0.24~0.27 mass % および 0.37~0.51

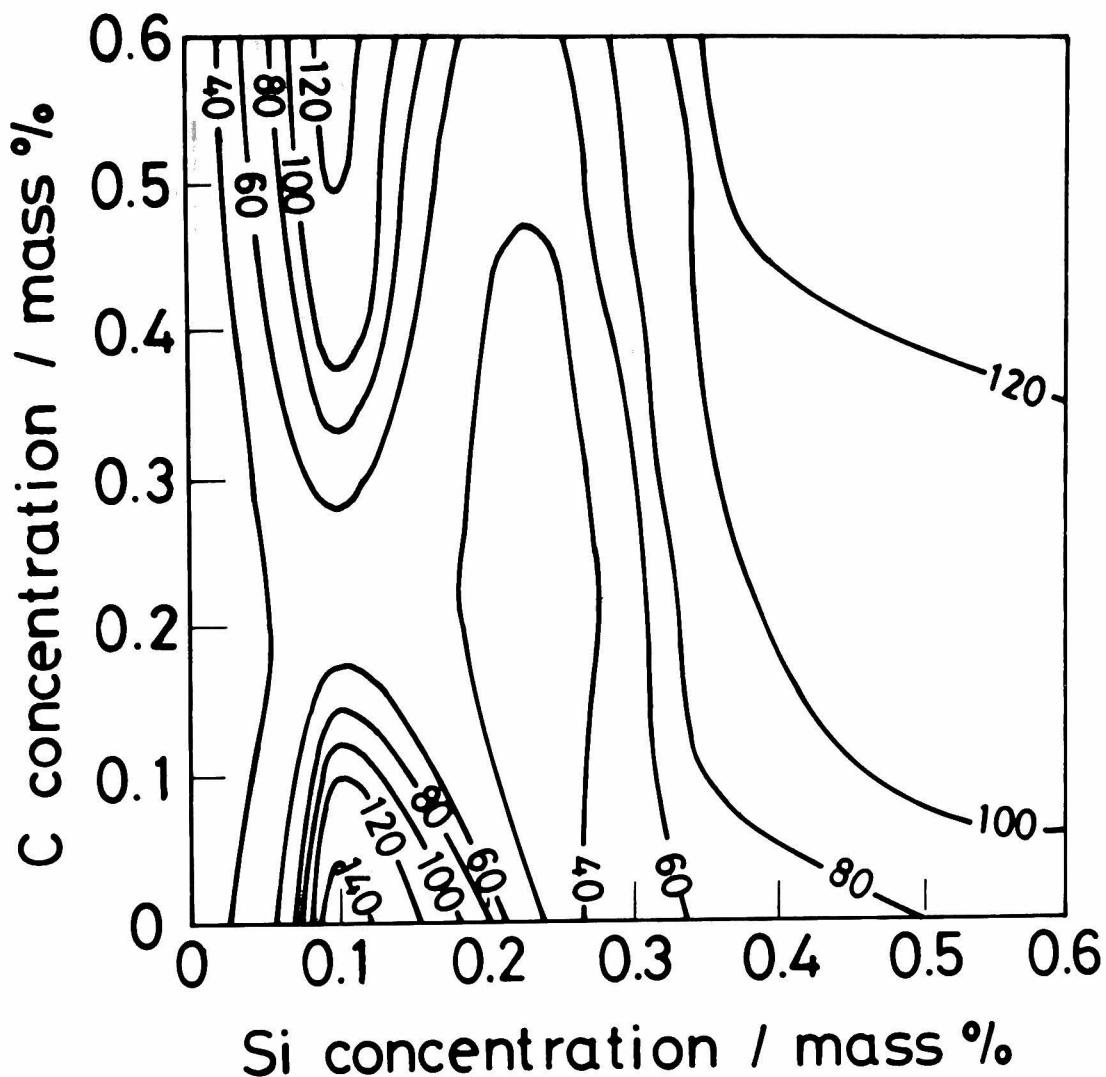


Fig. 6-17 Isopleth map of the quantity of iron remained in the alloy layer ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

mass % の炭素濃度範囲における各反応鉄量のけい素濃度依存性は Fig. 6-15 に示す 0.08~0.17 mass % の炭素濃度範囲の依存性とほぼ同じである。

以上に述べた反応鉄量の炭素濃度依存性およびけい素濃度依存性を参考にして、0~0.6 mass % C, 0~0.6 mass % Si の範囲における全反応鉄量、合金層中の鉄量および溶融亜鉛中へ溶出した鉄量の等値線図を作図し、Fig. 6-16~Fig. 6-18 に示す。全反応鉄量および合金層中の鉄量は、Fig. 6-7 に示した全合金層厚さと同じ炭素濃度・けい素濃度依存性を示し、0.1 mass

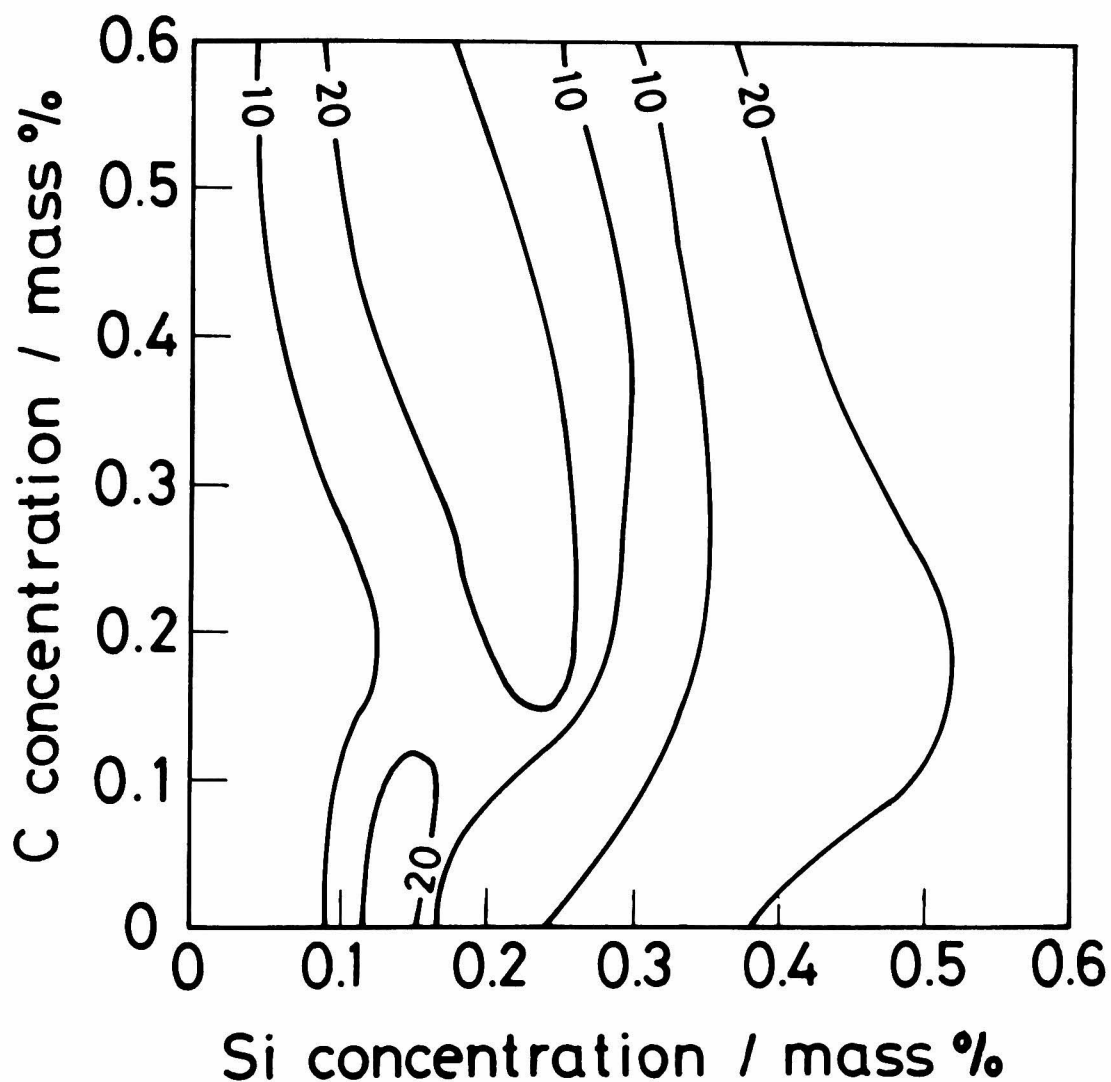


Fig. 6-18

Isopleth map of the quantity of iron dissolved into the zinc bath ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) depending on carbon concentration (mass %) and silicon concentration (mass %) for a 733 K, 600 s immersion.

% Siにおいて大きく、0.2~0.3 mass % Siでは低下し、高炭素・高けい素において大きい。また、0.2 mass % C, 0.1 mass % Si付近に鞍部が存在する。熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は、Fig. 6-18に示すとおり大きな炭素濃度・けい素濃度依存性を示さないが、Fe-C合金および0.3 mass % Si付近において低い。

第4節 考 察

4.1 合 金 層 組 織

用いた Fe-C 2 元合金試料は完全焼鈍しており，Fe-C 2 元系平衡状態図より共析点の組成は $0.80 \sim 0.86 \text{ mass \% C}^{(26)(27)}$ であるので，熔融亜鉛中へ浸漬する前の試料の素地組織は Steel No. 1 (0.210 C) ~ Steel No. 15 (0.730 C) まではフェライト+パーライト組織であり，Steel No. 16 (0.851 C) はほぼ完全なパーライト組織，Steel No. 17 (1.024 C) ~ Steel No. 20 (1.341 C) はパーライト+セメンタイト組織である。これらの Fe-C 2 元合金上に形成される合金層の組織は，Photo. 6-1 に示すとおり合金層中の Fe_3ZnC 粒子を除くと種類および形成状態は，高炭素における ζ 層の形成状態が異なるのみで，他はほとんど純鉄上に形成される合金層の組織と同じである。すなわち，フェライト+パーライト組織を有する Fe-C 合金上に 733 K (460°C)， 600 s 浸漬によって形成される合金層に，合金中の炭素は影響を及ぼさず，第4章で得られた 733 K (460°C) 浸漬においてはフェライト組織とパーライト組織とで形成される合金層に差がないという結果が，全てのフェライト：パーライト比率で正しいことが確認された。Steel No. 19 (1.235 C) および Steel No. 20 (1.341 C) において，合金層／鋼素地界面に認められる小突起は，第4章の結果および素地組織がパーライト+セメンタイトであることから，旧オーステナイト粒界に析出したセメンタイトが突起となったと考えられる。

Fe-Si 2 元合金上に形成される合金層については第5章においても述べたが，本章の実験より $0.07 \sim 0.18 \text{ mass \% Si}$ 付近において粒状あるいは柱状の厚い ζ 層が形成され， $0.2 \sim 0.3 \text{ mass \% Si}$ においては ζ 結晶粒が大きい純鉄に近い合金層が形成され， 0.3 mass \% 以上になると ($\delta_1 + \eta$) 混合層が形成されることが明らかとなった。 0.1 mass \% Si 付近において厚い ζ 層が形成される現象は，Photo. 6-3 に示すように少量の炭素が共存してもそのまま維持されるが，炭素量が多くなると Photo. 6-5 に示すように δ_1 層が厚く成長した合金層が形成されることから，炭素が共存することにより相殺される。他の炭素量・けい素量の組合せにおいて形成される合金層組織を検討すると，一般にけい素濃度依存性が大きく現われるが，炭素は高いけい素濃度において ζ 層の結晶粒を細かくするとともに，けい素の効果を助長して同じ合金層が形成される領域を低いけい素濃度側へ広げる。

4.2 合 金 層 厚 さ

Fig. 6-1 より，純鉄および Steel No. 16 (0.851 C) を除くと，全合金層厚さ， δ_1 層厚さ，および ζ 層厚さはフェライト+パーライト組織ではほぼ一定厚さであり，合金層組織が変化しないことと対応している。パーライト+セメンタイト組織の場合には ζ 層が厚くなり，延いては全合金層厚さが厚くなる。このことは素地組織の差から判断して，旧オーステナイト粒

界に存在するセメンタイトが原因と考えられる。Fig. 6-2～Fig. 6-4より、全合金層厚さおよび δ_1 層厚さは炭素およびけい素が鋼中に共存すると炭素量が増加するにつれて厚くなり、 δ_1 層はバラツキがあるもののほぼ一定厚さである。

Fig. 6-1より、Fe-C 2元合金において合金層厚さは炭素濃度依存性を示さないことから、鋼中に共存する炭素とけい素が相乗効果を及ぼさないならば、Fig. 6-7～Fig. 6-9の各等厚さ曲線は縦軸に平行な線となる。Fig. 6-7～Fig. 6-9の各等厚さ曲線を検討すると、全合金層厚さおよび δ_1 層厚さは一般にけい素濃度依存性の方が大きく現われているが、0.1 mass % Siおよび高いけい素濃度においては相乗効果が現われ炭素濃度依存性を示し、この効果はとくに δ_1 層厚さの高いけい素・高炭素において顕著である。また、 $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さについては、Fig. 6-9より、炭素およびけい素の相乗効果が顕著であり、炭素はけい素と共存することにより $(\delta_1 + \eta)$ 層厚さを減少させる。

4.3 反 応 鉄 量

Fe-C 2元合金の全反応鉄量は、Fig. 6-10に示したごとく、733 K (460℃)、600 s 浸漬においては共析組成までは鋼中の炭素量に依存せずほぼ一定である。これまでの報告によれば^{(28)～(33)}、鋼中に炭素が増すと Fe-Zn 間反応の反応性が高まるという結果が得られているが、この結果は本実験の結果と異なる。本研究で用いた浸漬時間は600 sであるのに比して、他研究者の実験は3600 s以上についての結果であることから炭素（セメンタイト）が増加すると Fe-Zn 間の反応性が高くなる⁽³⁴⁾が、600 s 浸漬では炭素の影響がほとんど現われなかったと考えられる。ところで、鋼中の炭素およびけい素が Fe-Zn 間反応におのおの独立に影響を及ぼすならば、4.2項で述べたとおり、Fig. 6-16～Fig. 6-18の等鉄量曲線は縦軸に平行になる。Fig. 6-16～Fig. 6-17より、全反応鉄量および合金層中の鉄量は種々の曲線を示している。したがって、Fe-Zn 間反応に鋼中に同時に存在する炭素およびけい素は相乗効果を及ぼすことが明らかであり、けい素は Fe-Zn 間反応の反応性に炭素濃度依存性を引き起す。

以上、Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の炭素およびけい素の相乗効果について述べたが、本章のもう一つの目的はこれまでに溶融亜鉛めっきされていない新しい鋼を溶融亜鉛めっきする場合に指針となる知見を得ることである。Fig. 6-7～Fig. 6-9およびFig. 6-16～Fig. 6-18を用いることにより、鋼中の炭素量およびけい素量が分れば形成される合金層の厚さおよび反応鉄量を推定することができる。さらに、亜鉛の消費量を計算により推定することができる。また、Fig. 6-7～Fig. 6-9より、通常の溶融亜鉛めっきによって形成される合金層を得るには、けい素含有量が0.2～0.3 mass % の範囲内の鋼でなければ無理であり、特に高炭素含有量の場合には0.2～0.25 mass % Siであることが必要である。逆に、加工をしないために厚い合金層が問題とならず、耐食性の観点から亜鉛付着量を極端に大きくしたい場合には炭素量・け

い素量を多くしてやればよい。めっき浴中のドロス生成という観点からは、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量が問題となる。Fig. 6-11～Fig. 6-13およびFig. 6-15より、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は他の反応鉄量に比して炭素濃度・けい素濃度により依存しない。したがって、ドロスの生成はどのような鋼を溶融亜鉛めっきしても大差ないと考えられるが、合金層の形成が被めっき材のみに関した問題であるのに対してドロスの生成は浴中へ溶出した鉄量の蓄積が問題となり、小さな差でも大きな影響を及ぼすことになるのでさらに詳しい研究が要求される。

第5節 要 約

本章においては、Fe-C 2元合金、Fe-Si 2元合金およびFe-C-Si 3元合金を733K(460℃)において600 s間溶融亜鉛中へ浸漬し、形成される合金層および反応鉄量を研究することにより鋼中に共存する炭素およびけい素がFe-Zn間反応に及ぼす効果を明らかにするとともに、溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる場合に指針となる知見を得た。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) Fe-C 2元合金上に形成される合金層の組織は、純鉄上に形成される合金層の組織とはほぼ同じであるが、合金層中には Fe_3ZnC 粒子が散在する。この Fe_3ZnC 粒子は炭素量が多いほど多く、共析組成では合金層全面に認められる。また、過共析鋼の場合には旧オーステナイト粒界に析出したセメンタイトが合金層／鋼素地界面に突起として残る。

(2) Fe-Si 2元合金の場合には、0.07～0.18 mass % Siにおいて厚い δ 層が形成される。また、0.3 mass % Si以上においては $(\delta_1 + \eta)$ 混合層が形成される。

(3) Fe-C-Si 3元合金上に形成される合金層は、炭素量・けい素量により変化し、炭素は高い素において結晶粒を細かくするとともに、 $(\delta_1 + \eta)$ 層の生成を抑制する。

(4) 形成される合金層の厚さは、上記(1)～(3)の合金層組織の炭素濃度依存性およびけい素濃度依存性に対応しており、Fe-C 2元合金では過共析鋼で僅かに厚くなるが、ほとんど変化がなく、Fe-Si 2元合金では0.1 mass % Si付近で δ 層が、0.3 mass % Si以上において $(\delta_1 + \eta)$ 層が厚く形成される。Fe-C-Si 3元合金では一般にけい素の効果が大きく現われるが、高いけい素においては炭素が共存することにより δ 層が厚くなり、 $(\delta_1 + \eta)$ 層が薄くなる。

(5) 合金層中の鉄量は、全合金層厚さとはほぼ同じ炭素濃度依存性およびけい素濃度依存性を示す。全反応鉄量は合金層中の鉄量とはほぼ同じ炭素濃度依存性・けい素濃度依存性を示す。溶融亜鉛中へ溶出した鉄量は、合金元素の影響をほとんど受けない。

(6) 炭素およびけい素を同時に含む鋼を溶融亜鉛めっきして通常のめっき組織を得るには、けい素濃度は0.2～0.3 mass %の範囲内でなければならない。とくに、炭素量が多い場合のけい素濃度範囲は0.2～0.25 mass %以内でなければならない。

(7) 鋼中に同時に存在する炭素とけい素は、Fe-Zn 間反応に相乗効果を及ぼし、けい素は Fe-Zn 間反応に炭素濃度依存性を誘起し、炭素は 0.1 mass % Si 付近における高い反応性は抑制するが、一般にけい素の効果を助長する。

本章の参考文献

- (1) G. E. Ruddle, J. J. Sebisty, R. H. Packwood and K. M. Rickwick: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 5. 1.
- (2) H. J. Böttcher: 鉛と亜鉛, **97** (1980), 30.
- (3) 渡辺 孝: 塗装技術, **19** (1980), 152.
- (4) 渡辺 孝: 塗装技術, **19** (1980), 111.
- (5) H. J. Böttcher: 鉛と亜鉛, **91** (1979), 37.
- (6) H. V. Scaldwell: Corr. Prev. Control., **26** (1979), 5.
- (7) D. Sommerville: Intern. Conf. Lead Zinc 80's, (1980), 77.
- (8) P. Dreulle: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 21.
- (9) 阿部恵一: 金属表面技術, **14** (1963), 149.
- (10) J. J. Sebisty and G. E. Ruddle: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 219.
- (11) O. B. Sorensen and E. Maahn: "Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing", (1976), 9. 1.
- (12) A. J. Vázquez and De la Rosa T.: Rev. Metall., **12** (1976), 249.
- (13) H. J. Böttcher: Metall., **32** (1978), 236.
- (14) E. J. Daniels: J. Inst. Met., **51** (1931), 1113.
- (15) D. Horstmann: Stahl und Eisen, **57** (1937), 819.
- (16) G. J. Harvey: J. Aust. Inst. Metals, **7** (1962), 17.
- (17) 杉浦文雄, 黒川正彦, 岡 忠昭, 橘 馨, 三木佐一: 金属表面技術, **18** (1967), 221.
- (18) A. A. Hershman: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (19) R. I. Amistdi, R. C. Koeny and C. S. Young: "Proc. of Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels", International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 150.
- (20) 三吉康彦, 門 智, 乙黒靖男, 三井田隆: 防食技術, **24** (1975), 169.
- (21) 阿部芳彦, 加藤金二: 北海道立工業試験場報告, No.268 (1977), 15.
- (22) J. Hütter and H. H. Stadelmaier: Z. Metallkde., **49** (1958), 600.
- (23) H. H. Stadelmaier and L. J. Hütter: Acta Met., **7** (1959), 415.
- (24) H. H. Stadelmaier and W. K. Hardy: Metall., **14** (1960), 778.

- (25) G. Jackel, H. E. Bühler and L. Meyer: "Proc. of 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 107.
- (26) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co., New York, (1965), 433.
- (27) 岡本正三, 浅田千秋: "鉄鋼 I", 新制金属講座新版材料編, 日本金属学会, (1973), 13.
- (28) H. Bablik: "Galvanizing hot dip", E. and F. N. Spon. Ltd., (1950).
- (29) D. Horstmann: "Proc. of 6th Intern. Conf. on Hot Dip Galva.", Zinc Development Association, London, (1962), 319.
- (30) 勝山隆善: "溶融亜鉛めっき", 理工図書, (1968).
- (31) G. D. S. Price and J. A. Charles: JISI, 211 (1973), 871.
- (32) J. Mackowiak and N. R. Short: International Metals Reviews, 24 (1979), 1.
- (33) 内山休男, 古賀秀人: 日本金属学会誌, 44 (1980), 1018.
- (34) 内山休男, 古賀秀人, 田村今男: 日本金属学会誌, 45 (1981), 1030.

第 7 章 総括

第 7 章 総 括

鉄鋼の錆やすい欠点を補う防食法として溶融亜鉛めっきが良く行われている。この溶融亜鉛めっきにおいて、鉄は亜鉛と反応して合金層と呼ばれる Fe-Zn 金属間化合物の層を形成するとともに亜鉛浴中へ溶け出しドロスを形成する。

本研究は、「鋼板の溶融亜鉛めっきに関する基礎的研究」と題し、鉄鋼の溶融亜鉛めっきにおいて起る鉄-亜鉛間反応を合金層の形成および反応鉄量の観点から総合的に検討し、鉄-亜鉛間反応における未解決の問題点を解明し、またそれらの諸問題の解明に役立つ幾多の新しい知見を得た。さらに、溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる際に指針となる幾つかの知見も提供した。各章ごとに、得られた結果を総括すると次のとおりである。

第 1 章「緒論」は、本研究でとり上げた鉄-亜鉛間の反応に関する従来の研究を紹介し、本研究の目的、本研究の特色、従来の研究と本研究との関連について言及し、さらに各章の概要を述べた章である。

第 2 章「純鉄と純亜鉛との反応」においては、本研究を通じて土台となる純鉄と純亜鉛との反応を、広範な温度域・時間域について研究し、合金層の形成状態および各反応鉄量とを個別に、かつ総合的に検討して第 3 章から第 6 章までの実験の基礎となる知見を得た。得られた結果を総括すると次のとおりである。

全反応鉄量は、合金層中の鉄量と溶融亜鉛中へ溶出した鉄量との浸漬温度依存性が重畳して変化し、浸漬温度の上昇とともに増加し、1200 s までの浸漬時間では 793 K (520°C) に極大を示す。793 K (520°C) に極大を示すのは、平衡相ではなく、 δ_1 相の成長に際して η 相が侵入してできた ($\delta_1 + \eta$) 層が厚く形成されることなどにより説明される。但し、長時間浸漬においては、($\delta_1 + \eta$) 層が液体亜鉛中へ剥離することに起因して従来の報告と同様 773 K (500°C) に極大を示す。

813 K (540°C) 以上の浸漬温度においては、従来、浸漬温度の上昇とともに全反応鉄量はゆるやかに増加し、浸漬時間に対しては放物線則が成立すると考えられていた。しかし、純鉄と純亜鉛との反応においては合金層表面に形成される δ_1 相が液体亜鉛中へ剥離するために、浸漬温度の上昇とともに全反応鉄量は急激に増加し、各浸漬温度における増加は放物線則にしたがわない。

第 3 章「純鉄と鉄含有亜鉛浴との反応」においては、第 2 章において得られた 813 K (540°C) 以上の浸漬温度における全反応鉄量の増加が放物線則にしたがわない理由を明らかにするために鉄含有亜鉛浴を用いて純鉄と亜鉛との反応を研究した。得られた結果を総括すると次のとおりである。

Fe-Zn 間反応により形成される合金層の表面から、飽和鉄濃度と亜鉛浴中の鉄濃度との差に

依存した速度で鉄が亜鉛浴中へ溶解するので、亜鉛浴中に鉄が含まれると、一般に合金層厚さおよび合金層中の鉄量は亜鉛浴が鉄を含む場合の方が含まない場合より厚く、多くなり、熔融亜鉛中へ溶出する鉄量が少なくなる。

浸漬温度 873 K (600°C) においては、Fe-Zn 間反応に及ぼす亜鉛浴中の鉄濃度の影響がとくに顕著であり、亜鉛浴が鉄を含まない場合には合金層厚さおよび合金層中の鉄量はほぼ一定であり、全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量は浸漬時間に比例して増加する。亜鉛浴中の鉄濃度が多くなると、全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶出した鉄量の増加はゆるやかになり、鉄飽和浴では各反応鉄量の増加および合金層の成長は放物線則にしたがう。この 873 K (600°C) 浸漬における Fe-Zn 間反応に及ぼす亜鉛浴中の鉄濃度の影響は、合金層の剥離現象に浴中の鉄が影響を及ぼすことを仮定して立てた“合金層剥離モデル”によって説明できる。

第4章「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のCの影響」においては、実用炭素鋼の広範囲な温度域・時間域における熔融亜鉛との反応を研究するとともに、浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応について研究し、Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中の炭素の効果を明らかにした。得られた結果は次のとおりである。

焼鈍した炭素鋼と熔融亜鉛との反応において、全反応鉄量は各鋼種により異なるが、 713 K (440°C) 付近において高く、浸漬温度が上昇すると低下する。この温度域で形成される合金層は、主として細かい結晶と亜鉛との混合層よりなり、この層の成長速度は放物線則より速く、ほぼ直線則に近い。

浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応より、鋼中のセメンタイトは合金層／鋼素地界面まで存在してこの界面に突起として残存し、先端において亜鉛と反応するとともに合金層の成長につれて切断されて Fe_3ZnC 粒子の列として合金層中に残る。 733 K (460°C) および 773 K (500°C) いずれの温度においても、フェライト／セメンタイト界面において Fe-Zn 間反応が大きい。パーライト組織において Fe-Zn 間反応が大きいのは、このフェライト／セメンタイト界面が多数形成されること、および合金層／鋼素地に突起として存在するセメンタイトが合金層の成長とともに切断されることに起因する。しかし、 733 K (460°C) 浸漬においては、 773 K (500°C) に比べて反応速度がゆるやかなため、フェライト部とパーライト部とで形成される合金層の組織はほとんど変わらない。

本章で得られた結果から、炭素量が少し高い炭素鋼を熔融亜鉛めっきする場合には現行の熔融亜鉛めっき温度より 20 K (20°C) ほど高い 753 K (480°C) 付近でめっきを行う方が望ましいことが明らかとなった。

第5章「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のSiの影響」においては、連続鋳造法の開発とともにめっき原板がリムド鋼からキルド鋼に変わったために生じた熔融亜鉛めっきにおけるトラブルの原因と考えられている鋼中のけい素に注目し、広範な温度域における鋼中のけい素が Fe-Zn 間反

応に及ぼす影響を明らかにするとともに、その原因をさぐり、Si含有鋼を溶融亜鉛めっきする方を研究した。得られた結果を総括すると次のとおりである。

種々の量のSiを含むように作製されたFe-Si 2元合金上に600 s浸漬によって形成される合金層は、Fe-Si合金中のけい素および浸漬温度の組合せ条件により変化するが、 ζ 層および($\delta_1 + \eta$)層はけい素濃度・浸漬温度依存性が大きく、 Γ 層および δ_1 層は小さい。

Fe-Zn 間の反応性は、0.1 mass % Si, 713 K (440℃) ~ 733 K (460℃) および 1.0 ~ 1.15 mass % Si, 773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) の2箇所に大きな山を示し、0.2 ~ 0.3 mass % Si, 713 K (440℃) ~ 793 K (520℃) および浸漬温度 813 K (540℃) 付近に谷を示す。0.1 mass % Si, 713 K (440℃) ~ 733 K (460℃) の山は、すでに報告されている Sandelin effect と対応しており、 ζ が微細な結晶よりなる厚い層として形成されることに起因する。1.0 ~ 1.15 mass % Si, 773 K (500℃) ~ 793 K (520℃) の山は本研究により始めて明らかにされた高反応性であり、主として($\delta_1 + \eta$)層が厚く形成されることに起因する。

本研究の結果、813 K (540℃) 以上の浸漬温度においてはFe-Zn 間反応はけい素濃度依存性を示さない。したがって、Siキルド鋼の溶融亜鉛めっき時に生ずる異常に厚い合金層の成長は、813 K (540℃) 以上の浸漬温度を用いることにより回避できることが示唆された。

第6章「Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のSiおよびCの相乗効果」においては、種々の組合せの炭素量・けい素量を含む鋼と溶融亜鉛との反応を研究することにより、鋼中の炭素およびけい素がFe-Zn 間反応に及ぼす相乗効果を明らかにするとともに、溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる際に指針となる知見を提供した。得られた結果を総括すると次のとおりである。

鋼中に炭素およびけい素が同時に存在するとFe-Zn 間反応に相乗効果を及ぼし、けい素はFe-Zn 間反応に733 K (460℃), 600 s浸漬において炭素濃度依存性を誘起し、炭素は0 mass % C, 0.1 mass % Siにおける高い反応性は抑制するが、高けい素濃度においては反応性を高める。すなわち、0 ~ 0.6 mass % C, 0 ~ 0.6 mass % Siの範囲において、Fe-Zn 間反応は0 mass % C, 0.1 mass % Si, 0.6 mass % C, 0.1 mass % Si および 0.6 mass % C, 0.6 mass % Si 付近に高反応性を示し、0.2 mass % C, 0.1 mass % Si 付近に鞍部が存在し、0.2 ~ 0.3 mass % Si 付近では反応性が低い。

また、得られた結果はそのまま溶融亜鉛めっきの作業計画を立てる場合に指針として用いることができる。

第7章「総括」は、第1章から第6章において得られた結果を各章ごとにまとめて本論文の結論とした章である。

最後に、第2章で述べた純鉄、第4章で述べた実用炭素鋼および第5章で述べたFe-0.1 mass % Si合金とFe-0.97 mass % Si合金は、浸漬温度813 K (540℃) 以下においては全反応鉄

量が鋼種により種々の浸漬温度依存性を示すが、この 813 K (540℃) 以上においてはほぼ同じ浸漬温度依存性を示し、鋼種間の格差が小さい。また、合金層厚さについても、全反応鉄量と同様に 813 K (540℃) 付近以上の浸漬温度においては鋼種間の格差が小さい。このことは、813 K (540℃) 付近の浸漬温度を用いれば鋼種によらず同程度のめっきが得られることを意味するが、めっき浴の温度を高めることは燃料費の増加を意味する。

ところで、熔融亜鉛めっき鋼板はめっきされたままで用いられる場合と、塗装性を改善するためにめっき後 873 K (600℃) 付近に加熱されてめっき表面まで Fe-Zn 金属間化合物を形成させて用いられる場合（ガルバニールド鋼）がある。また、連続熔融亜鉛めっき法においてライン内焼鈍を用いる場合、めっき原板は高温の焼鈍炉より温度の低い亜鉛浴中へ導かれる。以上のことを考え合せると、ライン内焼鈍を用いる連続熔融亜鉛めっきラインで、とくにガルバニールリングを行う場合には 813 K (540℃) 付近の浸漬温度を用いれば鋼種によらず同一条件で熔融亜鉛めっきを行えることが期待できる。

そこで、本論文の結びとして 813 K (540℃) 付近における熔融亜鉛めっきの実用を提言するものである。

本研究に関連した発表論文（口頭発表を含む）

（発表論文）

1. 鉄と熔融亜鉛との反応について
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会誌, **42** (1978), 136.
2. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴中の鉄濃度の影響
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会誌, **42** (1978), 730.
3. Reaction between Solid Iron and Liquid Zinc
H. Koga, Y. Uchiyama and T. Aki: Trans. JIM, **20** (1979), 290.
4. 炭素鋼と熔融亜鉛との反応
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会誌, **44** (1980), 1012.
5. 種々の熱処理を施した炭素鋼と熔融亜鉛との反応
内山休男, 古賀秀人：日本金属学会誌, **44** (1980), 1018.
6. Fe-Si 合金と熔融亜鉛との反応に及ぼす合金中の Si 濃度の影響
古賀秀人, 内山休男, 井口公明, 高下 修：日本金属学会誌, **45** (1981), 29.
7. Fe-Si 合金と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴温度の影響
内山休男, 古賀秀人, 井口公明：日本金属学会誌, **45** (1981), 697.
8. 浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応
内山休男, 古賀秀人, 田村今男：日本金属学会誌, **45** (1981), 1030.
9. S 3 5 C と熔融亜鉛との反応
古賀秀人, 内山休男, 土田耕助：鉄と鋼, **68** (1982), 113.

（口頭発表）

1. 4 8 0 °C 以下における熔融亜鉛めっき浴に溶出した鉄とめっき層との関係について
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会第 7 7 回大会, 1975 年 10 月.
2. 4 9 0 °C ~ 5 1 0 °C における熔融亜鉛めっき浴に溶出した鉄とめっき層との関係について
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会第 7 7 回大会, 1975 年 10 月.
3. 5 2 0 °C 以上における鉄と熔融亜鉛との反応について
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房, 犬束英法：日本金属学会第 7 9 回大会, 1976 年 10 月.
4. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴中铁の影響
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房, 犬束英法, 里山公治：日本金属学会第 8 0 回大会,
1977 年 4 月.
5. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす残留応力の影響
内山休男, 古賀秀人：日本金属学会第 8 1 回大会, 1977 年 10 月.

6. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴中铁の影響〔Ⅱ〕合金層剥離モデルによる解析
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会第82回大会, 1978年4月.
7. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴中铁の影響〔Ⅲ〕
古賀秀人, 内山休男, 井口公明：日本金属学会第84回大会, 1979年4月.
8. 低炭素鋼と熔融亜鉛との反応
古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房：日本金属学会第84回大会, 1979年4月.
9. 鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす硅素の影響
古賀秀人, 内山休男, 井口公明, 高下 修：日本金属学会第86回大会, 1980年4月.
10. 浸炭異常組織と熔融亜鉛との反応
内山休男, 古賀秀人：日本金属学会第86回大会, 1980年4月.
11. Fe-Si合金と熔融亜鉛との反応に及ぼす浸漬温度の影響
古賀秀人, 内山休男, 井口公明：日本金属学会第87回大会, 1980年10月.
12. Fe-0.1% Si合金と熔融亜鉛との反応
古賀秀人, 内山休男, 生山芳文：日本金属学会第88回大会, 1981年4月.
13. Fe-0.97% Si合金と熔融亜鉛との反応
内山休男, 古賀秀人, 福田宏一：日本金属学会第88回大会, 1981年4月.
14. Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のSi, Cの影響
内山休男, 古賀秀人, 大久保京夫, 笹田顕郎：日本金属学会第89回大会, 1981年11月.
15. Fe-Zn 間反応に及ぼす鋼中のSiおよびCの影響〔Ⅱ〕
内山休男, 古賀秀人, 笹田顕郎：日本金属学会第90回大会, 1982年4月.

謝 辞

本研究を行うにあたり，その開始より終始適切な御助言を賜わるなど御指導いただきました京都大学工学部田村今男教授に心より深く感謝いたします。

また，実験・研究などのあらゆる面で常に御指導と御協力をいただきました長崎大学工学部古賀秀人教授ならびに安芸隆房技官に心より感謝するとともに，卒業研究として本研究の遂行に御協力いただいた犬束英法氏，井口公明氏をはじめとする諸氏に感謝の意を表します。

さらに，試料作製に多大の御協力を賜わった九州大学工学部江口鉄男教授をはじめとする江口研究室の皆様および超高压電顕室友清芳二講師，愛知製鋼株式会社知多工場宮川哲夫氏および森 甲一氏，三菱重工業株式会社長崎研究所大黒 貴氏他に感謝いたします。また，走査型電子顕微鏡観察に御指導と御協力をいただきました佐世保工業高専鬼塚正信教授および福田幸雄技官，佐世保重工業株式会社中村隆英氏に感謝を捧げます。

